ORSAY

T H E S E

présentée

A L'UNIVERSITE DE PARIS-SUD

Centre d'Orsay

pour obtenir

le grade de Docteur de 3ème Cycle

par

Patrick KEKICHEFF

Spécialité : Physique des Solides

Sujet : "Effets de macromolécules dissoutes sur la structure de mésophases lamellaires lyotropes".

Soutenue le 10 mars 1983 devant la commission d'examen

Mr. J. FRIEDEL Président

Mr. B. CABANE

Mr. P.G. de GENNES

Mme M. LAMBERT Examinateurs

Mr. V. LUZZATI

LIBRARY
OF THE
MUSEUM
OF
COMPARATIVE
ZOOLOGY
AT
HARVARD
COLLEGE
CAMBRIDGE
MASS.

ORSAY

T H E S E

présentée

A L'UNIVERSITE DE PARIS-SUD

Centre d'Orsay

pour obtenir

le grade de Docteur de 3ème Cycle

par

Patrick KEKICHEFF

Spécialité : Physique des Solides

Sujet : "Effets de macromolécules dissoutes sur la structure de mésophases lamellaires lyotropes".

Soutenue le 10 mars 1983 devant la commission d'examen

Mr.	J. FRIEDEL	Président
Mr.	B. CABANE	Examinateurs
Mr.	P.G. de GENNES	
Mme	M. LAMBERT	
Mr.	V. LUZZATI	

Au Laboratoire de Physique des Solides de l'Université Paris-Sud d'Orsay, Monsieur Jean Charvolin m'a réservé un accueil ouvert et amical au sein de son équipe. Je l'en remercie vivement ; c'est là que j'ai fait mes premiers pas dans la recherche. Ils ont été conduits par un guide avisé et précieux qui n'a pas ménagé sa peine, m'a fait quotidiennement profité de ses connaissances et de sa riche expérience, avec une grande patience et une disponibilité sans limite. Cette bienveillance accordée à mon initiation est celle de Monsieur Bernard Cabane,

pour lequel
grâce auquel
et sans qui

Il faut souligner que la possibilité de travailler à l'Institut Laüe Langevin à Grenoble nous a permis de réaliser ce travail rapidement et dans de bonnes conditions. Je tiens à remercier son personnel et en particulier Messieurs G. Zaccaï et S.A. Wilson, responsables de l'appareil D16. Ces expériences longues et astreignantes, ont pu être menées à terme grâce à des aides persévérants, qui n'ont pas hésité à accorder de leur temps, ni à dispenser leur savoir sur le "neutron", leurs conseils dans l'utilisation de leur technique et l'exploitation des résultats. Je pense à Monsieur Robert Duplessix et au dévouement infini de Monsieur Michel Rawiso,

souvenir des folles nuits du 15 août
et du jour de l'an 1983

Le moral de l'équipe a été soutenu par Robert Duplessix dans sa connaissance de la carte gastronomique grenobloise, par Bernard Cabane dans sa pratique des itinéraires pédestres à travers la Chartreuse, par l'hotellerie hors classe mise si gentiment à notre disposition par Michel Rawiso.

Je ne voudrais pas oublier ceux qui tous les jours apportent une aide, un conseil ; je pense en particulier à Madame Yollande Hendrickx, toujours prête à fournir l'appui de son amitié et de ses compétences, à Jean Charvolin avec qui discuter est toujours fructueux et agréable, ni ceux qui par leur aide technique et le prêt de matériel ont participé à ce travail, entre autres Madame Carmen Berthet et Monsieur Claude Germain.

Je remercie Madame Claire Griffon qui a subtilement tapé un manuscrit parfois ténébreux, Madame Annie Touchant et Mademoiselle Elisabeth Taldir, pour la partie illustration et décor, rendant moins ésotérique cet exposé, Madame Yvette Dufour, pour la reproduction et toutes celles et tous ceux qui par leurs encouragements, leur présence, leurs efforts, leur participation ont de près ou de loin contribué à l'achèvement de ce travail.

Madame M. Lambert, Monsieur J. Friedel, Monsieur P.G. de Gennes, Monsieur V. Luzzati, vous avez accepté de vous joindre à Bernard Cabane afin de juger ce travail. Vous avez tous à diverses reprises entendu l'exposé de la plupart des résultats que je présente, je ne saurai donc trop vous être gré de les revoir ici et de l'honneur que vous faites par votre présence dans ce jury.

Abstract

The structure of the following system is studied : large deformable objects are introduced into a one-dimensional periodic potential. This potential is formed by the alternate stacking of water layers and hydrocarbon bilayers in a lyotropic liquid crystal. The deformable objects are flexible macromolecules which are insoluble in hydrocarbons but soluble in water : when dissolved in pure water, they would swell into "random coils" whose dimensions are much larger than the thickness of the water layers of the lamellar liquid crystal. The original approach was based on the hypothesis that the macromolecules would deform ("coils" → "pancakes") in order to penetrate into the water layers. In fact, X ray and neutron scattering experiments show that it is the layers which are deformed by the macromolecules. The deformations are aperiodic in directions parallel to the layers ; they leave the repetition of the layers unperturbed. Contrast variation experiments indicate that these deformations allow the macromolecules to cross from one water layer to the next. Two classes of deformations can achieve this result : either water pores across the hydrocarbon bilayers, or localized pinchings of these bilayers. A pore involves a folding of the water/hydrocarbon interfaces, which depresses the orientational order of the hydrocarbon chains ; on this basis NMR experiments allow the occurence of pores to be excluded. On the other hand, all the results are consistent with a structural model where the hydrocarbon bilayers are deformed by a set of localized pinchings ; which minimize the potential barrier associated with the crossing of the bilayer by the segments of a macromolecule.

Lorsque des macromolécules linéaires à chaînes flexibles sont dissoutes dans un bon solvant, elles gonflent pour former des objets à trois dimensions, qui sont habituellement décrits comme des pelotes statistiques. Le but initial de cette étude était d'essayer de déformer ces pelotes et, si possible de les déformer beaucoup pour obtenir des objets à presque deux ou presqu'une dimension.

Les motivations sont principalement de deux ordres ; d'abord un intérêt pour les configurations des macromolécules : que deviennent les propriétés thermodynamiques, les corrélations locales et la taille des chaînes lorsque celles-ci passent de configurations en forme de pelotes (objet à 3 dimensions) à des formes de galettes (objets à presque 2 dimensions) ? D'ailleurs le comportement de chaînes flexibles se mouvant à l'intérieur de structures poreuses est important pour beaucoup de problèmes physico-chimiques : filtration, chromatographie par perméation de gel, catalyse hétérogène, récupération de pétrole, etc... Le deuxième attrait est un intérêt pratique : c'est d'obtenir des systèmes polymériques orientés, qui permettent de réaliser des fibres à haut module.

Pour passer d'un objet à trois dimensions à des objets à presque deux ou presqu'une dimension, différents agents peuvent être utilisés : en contraignant mécaniquement les chaînes macromoléculaires, celles-ci peuvent être allongées. Malheureusement, les déformations obtenues pour des chaînes flexibles linéaires ne peuvent être très importantes, car elles cassent très tôt. Des contraintes hydrodynamiques peuvent être aussi envisagées : de telles contraintes peuvent également casser les chaînes, et de plus ont tendance à séparer les macromolécules. Une autre méthode, a priori séduisante serait d'utiliser un confinement ou un champ, par exemple en dissolvant les macromolécules dans un matériau anisotrope. On pourrait ainsi espérer obtenir un système polymérique orienté.

Un obstacle d'importance était connu dès le départ de cette étude : c'est l'accroissement d'énergie libre dû à la perte d'entropie de configuration que subit la chaîne macromoléculaire lorsqu'elle est allongée ou déformée. Cette perte d'entropie est responsable des difficultés rencontrées par les tentatives faites pour dissoudre des macromolécules dans des mésophases thermotropes : en effet, conformément à la thèse d'Etat de A. Dubault <1>, seules de très courtes chaînes macromoléculaires (typiquement une vingtaine de monomères) peuvent être dissoutes et ce, sur de très faibles gammes de concentrations. Ainsi les mésophases thermotropes sont des solvants peu avantageux pour des polymères communs.

De telles difficultés suggèrent une autre approche, basée sur l'utilisation de mésophases lyotropes. Ces mésophases sont des arrangements périodiques de molécules amphiphiles (*) et d'eau ; elles peuvent également être décrites comme des empilements d'interfaces, séparant des régions polaires (constituées par l'eau et les groupes polaires des molécules amphiphiles) des régions apolaires.

Plusieurs éléments indiquent que ces mésophases pourraient être de meilleurs solvants pour les polymères, que les phases thermotropes :

- les régions polaires sont de très bons solvants pour un grand nombre de petites molécules.
- l'adsorption sur les interfaces de macromolécules pourrait compenser la perte d'entropie liée à leur déformation.

Un bon candidat pour cette approche est le système ternaire eau/dodécylsulfate de sodium (S.D.S.)/polyoxyéthylène (PEO). En effet, dans la phase diluée de ce système, les petites molécules amphiphiles de SDS s'associent

---

(*) La structure chimique des molécules amphiphiles est bien caractéristique. Une telle molécule comprend deux parties distinctes, bien différenciées par leur affinité propre. La partie lipophile (formée par exemple par une chaîne hydrocarbonée) est responsable de l'affinité vis à vis des hydrocarbures et des solvants non polaires. La partie hydrophile (formée soit par un groupe anionique fonction carboxylique, ou sulfonique, ou sulfurique, ..., soit par un groupe cationique : fonction ammonium, soit par un groupe non ionique hydrosoluble) est responsable de l'affinité à l'égard de l'eau et des solvants non polaires. L'eau n'étant pas miscible avec les hydrocarbures, cette affinité contradictoire se traduit par la construction d'interfaces où de part et d'autre se logeat les deux parties de la molécule amphiphile.

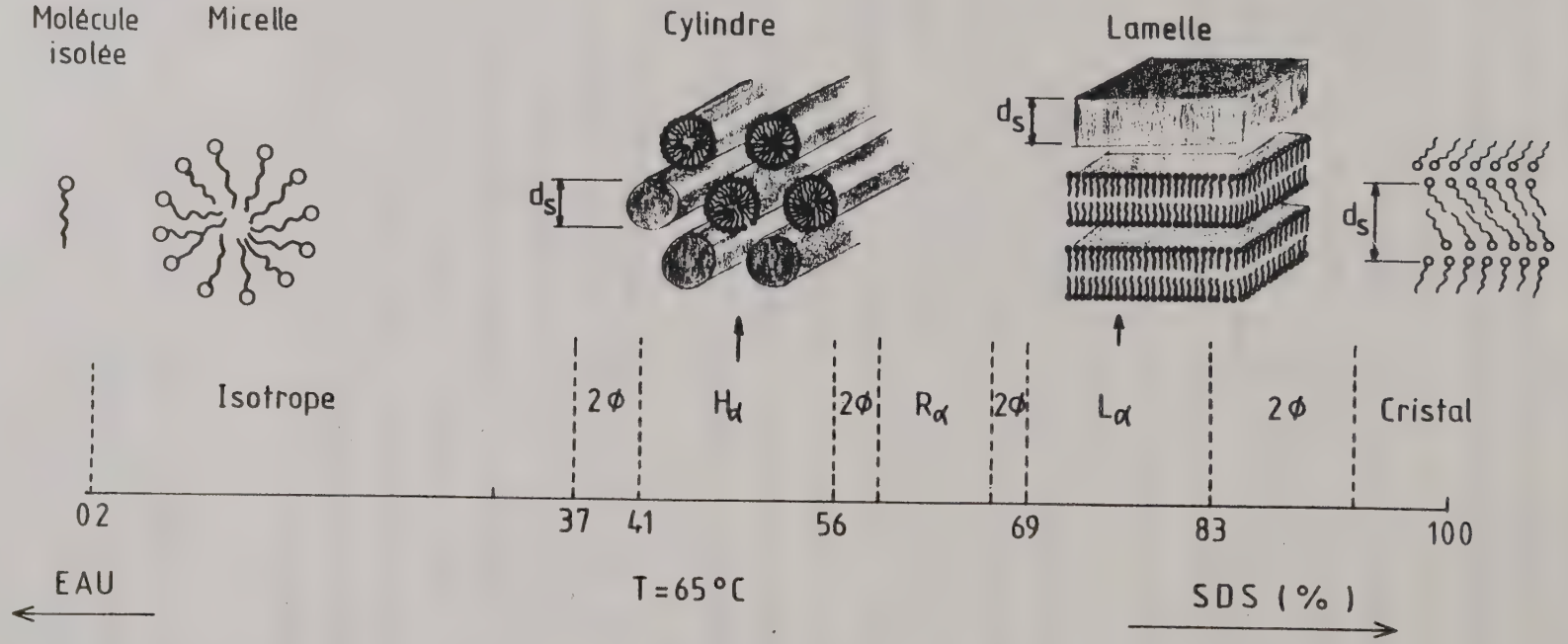
pour former des micelles, et les macromolécules de PEO s'adsorbent sur l'interface eau/chaînes hydrocarbonées de ces micelles <2,3>. Il est donc possible que l'énergie libre d'adsorption des macromolécules sur les interfaces eau/savon d'aggrégats anisotropes de mésophases lyotropes, soit suffisante pour compenser la perte d'entropie de configuration de chaînes macromoléculaires déformées.

De tels aggrégats anisotropes existent dans les phases concentrées du système SDS/eau. Dans ces phases les molécules de SDS peuvent former des cylindres ou des lamelles qui s'organisent avec un ordre à longue distance <4>. La figure 1 montre le diagramme de phase du système binaire SDS/eau à la température de 65° C. Les pourcentages des constituants sont rapportés au poids total du système et sont donc exprimés en g/g.

Partons de la phase isotrope où les molécules de SDS très peu nombreuses, sont complètement dispersées dans l'eau, et augmentons progressivement la concentration en SDS. Les propriétés physiques de la solution isotrope changent à une concentration particulière, dite concentration micellaire critique (8×10^{-3} molaire ou 0,2 % en poids) traduisant une association des molécules de SDS en micelles, sortes de globules où l'intérieur est empli par les chaînes paraffiniques à l'état désordonné, quasi liquide et leur surface est tapissée des groupes polaires ionisés. La majeure partie des contre-ions forment un nuage situé au voisinage immédiat des micelles, si bien que la charge électrique apparente de celles-ci est faible. Le nombre de molécules de SDS par micelle est de l'ordre de 70, le rayon d'une micelle étant de l'ordre de la longueur d'une chaîne étendue, i.e. 17 à 18 Å (le rayon d'une micelle est de 22 - 23 Å) si on inclue les têtes polaires hydratées). L'apparition de micelles est la conséquence immédiate du conflit qui oppose les deux parties constitutives des molécules amphiphiles de SDS : en se localisant au centre des micelles, les chaînes paraffiniques (hydrophobes) se mettent à l'abri de l'eau, alors que les groupes polaires (hydrophiles) en se disposant à la surface se trouvent au contact de la phase aqueuse.

Les mêmes phénomènes d'association s'observent dans tout le diagramme de phases au-delà de la concentration micellaire critique et dans un domaine de températures comprises entre T_c et T_i (les valeurs de T_c et de T_i dépendent de la composition ; au-dessous de T_c ($\cong$ 40 à 50 °C), il y a apparition de coagel, démixtion de SDS cristallin et d'une solution aqueuse diluée ; au-dessus de T_i (entre 200 et 300 °C) la solution est isotrope : domaine micellaire). Dans ce domaine de température, aux concentrations plus fortes en SDS,

Figure 1 : Diagramme de phases du système binaire SDS/eau, à la température de 65°C. La composition d'une mésophase est définie par les valeurs des pourcentages en poids (gramme/gramme) des deux constituants.



Chaîne carbonée 16,7 Å
avec tête polaire 21 Å

Rayon de 17 à 18 Å
22 à 23 Å

Rayon $\frac{d_s}{2} \cong 14$ Å

les phases peuvent devenir anisotropes. Ainsi, en augmentant la teneur en SDS, les micelles se gênant de plus en plus (du fait de leur population plus nombreuse) préfèrent s'allonger ; et lorsque ces micelles sont assez longues, elles préfèrent former des cylindres (rayon ≅ 14 Å), les chaînes hydrophobes dans un état quasi-liquide à l'intérieur, et les groupes polaires tapissant la surface de ces cylindres. Enfin, à concentration voisine de 40 % en SDS, les cylindres s'organisent, formant un réseau hexagonal (phase H_α). D'autres phases peuvent être formées dans la gamme des 40 % d'eau : phases cubiques, rectangulaires... Nous n'entrerons pas dans les détails, ces phases étant mal connues, car leur domaine d'existence est étroit. Nous les avons désignées par R_α sur la figure 1.

La concentration de SDS devenant plus importante, la courbure des interfaces se réduit et il se forme alors une phase constituée d'un empilement de feuillets : bicouches de SDS (demi-épaisseur variant de 11,5 à 13 Å) séparées par des lamelles d'eau (épaisseur variant de 12 à 7 Å) : c'est la phase lamellaire L_α. Les chaînes paraffiniques sont dans un état quasi-liquide dans les bicouches de SDS(*). Les groupes polaires sont mal localisés dans les plans des lamelles, traduisant une diffusion translationnelle des molécules de SDS à l'interface des lamelles (coefficient de diffusion de l'ordre de 10^{-6} cm²/s).

Enfin, aux très faibles teneurs en eau, le SDS est sous forme de cristal hydraté, phase également lamellaire (demi épaisseur des lamelles de l'ordre de 13 - 14 Å), dont les chaînes paraffiniques ne sont plus dans l'état désordonné quasi-liquide, mais au contraire dans un état complètement ordonné, l'axe moléculaire long des chaînes de SDS étant incliné par rapport aux plans des lamelles et, ce alternativement d'une bicouche à la suivante.

En essayant de dissoudre des chaînes macromoléculaires de PEO dans la mésophase lamellaire du système SDS/eau, nous espérons atteindre le but initial (orientation du système macromoléculaire) pour trois raisons principales :

(*) L'état désordonné, quasi-liquide des chaînes paraffiniques de SDS se traduit par l'existence d'une bande diffuse aux grands angles en diffraction de rayons X, par un paramètre d'ordre orientationnel en R.M.N. des chaînons centraux de la chaîne faible (S = 0,2 à 0,3) et par une répartition des queues de chaîne au centre de la bicouche (chaînes non interdigitées).

- Les macromolécules de PEO se dissolvent en toutes proportions dans l'eau et mal dans les hydrocarbures. L'eau se présente donc comme un solvant anisotrope.

- Il y a conflit entre les dimensions des pelotes de PEO (rayon de giration des chaînes macromoléculaires seules dans l'eau de l'ordre de la centaine d'Angströms) et celles des lamelles d'eau (de l'ordre de 11 Å)

- Compensation partielle de la perte d'entropie de configuration des macromolécules déformées par un gain d'énergie libre dû à l'adsorption des chaînes macromoléculaires aux interfaces eau/SDS.

Cette brève description montre que la situation de départ conditionnait dans une large mesure les étapes du travail, il fallait d'abord réaliser des échantillons spatialement homogènes et à l'équilibre thermodynamique, (obstacle supplémentaire vu la diffusion très lente des macromolécules : cf chapitre 1) ensuite déterminer s'il existait des phases lamellaires contenant des macromolécules dissoutes (utilisation de techniques de diffraction de rayons X essentiellement), enfin s'intéresser à la structure même de ces phases : les macromolécules sont-elles vraiment confinées dans les lamelles d'eau (utilisation de techniques de diffusion de rayons X, de neutrons et de RMN). C'est pourquoi nous avons groupé la description de toutes les techniques d'investigation dans un même chapitre (chapitre 2) avant de donner les résultats expérimentaux (chapitre 3) et discuter le modèle proposé (chapitre 4).

CHAPITRE 1

ECHANTILLONS

1 - LES CONSTITUANTS

1 - 1 - Sodium dodécylsulfate : S.D.S.

1 - 1 - 1 - Provenance
1 - 1 - 2 - Pureté - Hydrolyse
1 - 1 - 3 - Préparation du S.D.S.

1 - 2 - Polyoxyéthylène PEO

1 - 2 - 1 - Polydispersité
1 - 2 - 2 - Solubilité

1 - 3 - Eau

2 - PREPARATION DES ECHANTILLONS

2 - 1 - Homogénéisation spatiale

2 - 2 - Enceintes pour les échantillons

2 - 2 - 1 - Tubes pour des expériences de R.M.N.
2 - 2 - 2 - Cellules pour des expériences de diffraction de Rayons X
2 - 2 - 3 - Cellules pour des expériences de diffusion de neutrons

2 - 3 - Orientation des échantillons

2 - 3 - 1 - Méthode expérimentale
2 - 3 - 2 - Contrôle de l'orientation

1 - LES CONSTITUANTS

1 - 1 - Sodium dodécylsulfate : S.D.S.

Le sodium dodécylsulfate ou laurylsulfate de sodium est une molécule amphiphile. La partie lipophile, responsable de l'affinité vis à vis des hydrocarbures et des solvants non polaires est une chaine hydrocarbonée à 12 atomes de carbone, tandis que la partie hydrophile, responsable de l'affinité à l'égard de l'eau et des solvants très polaires est formée par un groupe sulfate :

$CH_3 - (CH_2)_{10} - CH_2 - O - SO_3Na$ Masse molaire : 288 grammes

1 - 1 - 1 - Provenance

Les expériences de diffusion de neutrons et de Résonance Magnétique Nucléaire, nécessitent l'utilisation aussi bien de molécules SDS protonées que deutérées. Les molécules de SDS protonées proviennent de chez FLUKA (qualité PURISS) ou de chez B.D.H. (British Drug Houses).

Les molécules SDS perdeutérées $CD_3 - (CD_2)_{10} - CH_2 - O - SO_3Na$ (M = 313 g.) sont fournies par le "Service des Molécules Marquées" au CEN de Saclay. Nous avons également utilisé des molécules de SDS deutérées sélectivement sur le groupement méthyle en bout de chaine : $CD_3 - (CH_2)_{10} - CH_2 - O - SO_3Na$ (M = 291 g.). Ces molécules sont également fournies par le "Service des Molécules Marquées" du CEN de Saclay.

1 - 1 - 2 - Pureté - Hydrolyse

Il est fréquent de constater que certains surfactants, qui ont été stockés pendant longtemps, dégagent une petite odeur de cire ou de corps gras. Le phénomène peut être attribué à une réaction d'hydrolyse de la forme :

$$C_{12}H_{25}OSO_3^- + H_2O \rightarrow C_{12}H_{25}OH + HSO_4^-$$

Ainsi une impureté, couramment rencontrée dans des échantillons contenant du SDS est l'alcool laurique ou dodécanol. Cette hydrolyse qui résulte donc d'une dégradation du surfactant est facilement décelable en R M N sur des échantil-

lons dans lesquels l'eau est deutérée : une raie centrale correspondant à de l'eau qui a été rejetée dans une phase isotrope pousse au milieu du spectre. L'intensité du spectre de poudre se ramasse en une seule raie fine, qui prend donc des hauteurs considérables et est ainsi facilement décelable (pour plus de précisions, on se reportera au chapitre RMN).
J.L. Kurz < 5 > attribue cette hydrolyse à trois facteurs essentiels :

- la température : la dégradation en milieu neutre (pH = 7), bien que lente, est accélérée lorsque la température est plus importante (6 jours à 90°C).

- l'acidité du milieu : l'hydrolyse acide, résultant d'une protonation du sulfate,
$RSO_4^- + H^+ \leftrightarrows RSO_4H$
puis d'une attaque par l'eau,
$RSO_4H + H_2O \rightarrow ROH + HSO_4^- + H^+$
est un phénomène autocatalytique <6>
Ainsi plus la concentration en surfactant est élevée, et plus le milieu est acide, alors plus l'hydrolyse est favorisée. Nous avons constaté qu'à 65°C, la durée de vie de nos échantillons pouvait, suivant le pH, varier de plusieurs semaines (pH = 8 à 9) à quelques dizaines de minutes (pH = 3)

- la basicité du milieu : de même, si le milieu est trop basique, une catalyse basique peut favoriser l'hydrolyse du SDS.

1 - 1 - 3 - Préparation du SDS

Pour toutes les raisons évoquées ci-dessus, il a fallu s'affranchir de ce phénomène d'hydrolyse du SDS, particulièrement important aux températures auxquelles nous étudions les phases (65°C). Le pH du SDS acheté commercialement est reporté dans le tableau 1 ci-dessous (colonnes 1 et 2), et par conséquent n'est pas assez basique pour nos études.

Tableau 1 - pH de solutions a) SDS commercial b) SDS reneutralisé

	SDS commercial (FLUKA)		SDS reneutralisé	
Concentration	10^{-2} mol/l	10^{-1} mol/l	10^{-2} mol/l	10^{-1} mol/l
pH	6,37	7,46	7,13	9,39

Nous aurions pu croire qu'il suffirait d'ajouter une base (par exemple de la soude NaOH) aux mésophases, pour que les échantillons ne se dégradassent pas rapidement. De tels essais se sont avérés négatifs : l'acidité, c'est-à-dire la concentration en ions H^+ n'est vraisemblablement pas homogène dans un échantillon préparé avec du SDS commercial. En ajoutant de faibles quantités de soude aux mésophases, on ne neutralise pas complètement ces impuretés acides. Il vaut mieux reneutraliser le SDS dissous dans l'alcool par un excès de NaOH, puis recristalliser. C'est cette méthode que nous avons mise au point, permettant de reneutraliser le SDS dans des domaines de pH s'étendant de 8 à 9 (Tableau 1, colonnes 3 et 4).

Le SDS commercial, en poudre, est dissous dans de l'éthanol absolu. A la solution portée à une température de 30°C, on ajoute une solution d'hydroxyde de soude dans de l'éthanol (solution à $4 10^{-3}$ mol/l, soit environ un OH^- pour 5 ou 6 molécules de SDS). Une fois refroidie, la solution est passée sur un verre fritté. Après plusieurs filtrations, le savon est récupéré et mis dans un dessicateur sous vide contenant du P_2O_5. Au bout de 2-3 semaines environ, le SDS peut être considéré comme sec, et les paillettes peuvent être utilisées pour la préparation des échantillons (tableau 1 ci-dessus, pour les pH obtenus : colonnes 3 et 4).

1 - 2 - Polyoxyéthylène P.E.O.

Le polyoxyéthylène est un polymère dont le motif est :

$$-(CH_2 - CH_2 - O)- \qquad (M_0 = 44 \text{ grammes})$$

les terminaisons de chaine étant des groupes hydroxyles. La macromolécule est donc :

$$HO - CH_2 -(CH_2 - O - CH_2)_n - CH_2OH$$

1 - 2 - 1 - Polydispersité

Les composés macromoléculaires présentent généralement une hétérogénéité de masse moléculaire, ce que l'on traduit en disant qu'ils sont polymoléculaires ou hétéromoléculaires, ou encore en anglo-saxon, "polydisperse". Cette diversité de taille des molécules est due à de nombreuses causes parmi

lesquelles le caractère aléatoire des réactions de transfert ou de terminaison, la variation de réactivité des centres actifs... La description complète d'un échantillon récessiterait donc la connaissance de la courbe de distribution des différentes espèces présentes. Nous nous limiterons cependant à caractériser la répartition à l'aide de différentes valeurs moyennes qui sont les moyennes en nombre et en poids :

Masse moléculaire moyenne en nombre $M_N = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} = \sum_i M_i \left(\frac{N_i}{\sum_i N_i}\right)$

Masse moléculaire moyenne en poids $M_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i} = \sum_i M_i \left(\frac{w_i}{\sum_i w_i}\right)$

avec :
- M_0, masse moléculaire du motif monomère
- espèce i, ensemble des macromolécules de degré de polymérisation i
- $M_i = i\, M_0$, masse moléculaire d'une macromolécule de l'espèce i
- N_i, nombre de macromolécules de l'espèce i
- $w_i = N_i M_i$, masse de l'espèce i

On remarque que les valeurs moyennes en nombre sont très sensibles à la présence de très petites quantités de macromolécules de faible masse, tandis que celles en poids, sont dominées par les macromolécules de forte masse. Ainsi, on définit un indice de polymolécularité I, comme le rapport de la masse moléculaire moyenne en poids à celle moyenne en nombre :

$I = \frac{M_w}{M_N}$. Cet indice de polymolécularité vaut 1 pour un ensemble homogène, sinon I est toujours supérieur à 1 et d'autant plus que l'hétérogénéité est grande.

Le tableau 2 donne les origines des produits utilisés, leurs poids moléculaires déterminés par des mesures de viscosité dans l'eau (en utilisant la loi donnant le coefficient de viscosité en fonction de la masse moléculaire M :

$$\eta = 2{,}4\ 10^{-2}\ M^{0{,}74}\ \text{ml/g} \qquad \langle 3 \rangle$$

et leurs polydispersités obtenues avec une chromatographie par perméation de gel dans du THF <3>.

Tableau 2 - Masses moléculaires et polymolécularité de PEO

Produit	$M_{(viscosité)}$	$I = \frac{M_w}{M_N}$	Nombre de monomères par macromolécule
DORAND "600"	860		17
TOUZART "1500"			33
FLUKA "2000"	2160		48
FLUKA "4000"	5370	1,03	120
FLUKA "10000"	12870	1,03	291
SERVA "40000"	38000	1,06	862
Toyo Soda "SE.8"	66000	1,06	1500

Pour simplifier les notations dans toute la suite du texte, nous parlerons de PEO de masse 10 000 ou de masse 40 000 au lieu de 12 870 (resp 38 000) c'est-à-dire nous parlerons de PEO dont la "masse" est donnée dans la première colonne de ce tableau, appellation commerciale.

1 - 2 - 2 - Solubilité

Le polyoxyéthylène est un polymère non ionisable et soluble dans l'eau. Le PEO forme avec l'eau des solutions limpides en toutes proportions. Par contre, le polyoxyéthylène comme ses oligomères, sont insolubles dans des hydrocarbones.

Il est habituel de représenter les chaînes macromoléculaires dissoutes dans un solvant, comme des marches au hasard sur un réseau : chaque site du réseau étant occupé par un (et un seul) monomère d'une chaîne, soit par une molécule de solvant. Appelons ϕ la fraction des sites occupés par des monomères. Ce terme est relié à la concentration c des chaînes macromoléculaires par $\phi = \frac{c}{N} a^3$ où a^3 désigne le volume d'une cellule unité dans le réseau et N le nombre de monomères. L'énergie libre F décrivant le système de chaînes macromoléculaires dissoutes dans le solvant a deux composantes :

- un terme entropique décrivant combien d'arrangements des chaînes sont possibles sur le réseau pour un ϕ donné.

- un terme énergétique décrivant les interactions entre molécules adjacentes.

Considérons donc le mélange de chaînes macromoléculaires avec un solvant (molécules d'eau ou molécules de SDS qu'on désignera par la lettre A). Le terme d'énergie contient en général trois termes qui décrivent :

- les interactions monomère-monomère de PEO : $\frac{1}{2} V_{PP} \phi^2$
- Les interactions monomère-solvant : $V_{PA} \phi (1 - \phi)$
- les interactions solvant-solvant : $\frac{1}{2} V_{AA} (1 - \phi)^2$

L'énergie de mélange se met sous la forme :

$$E/\text{site}\ (\phi) = \text{constante} + \text{termes linéaires en } \phi + k_B T\, \chi_{PA}\, \phi(1 - \phi)$$

avec $\chi_{PA} = \frac{z}{k_B T} \left[V_{PA} - \frac{1}{2} (V_{AA} + V_{PP}) \right]$ paramètre d'interaction de Flory

où z désigne le nombre de voisins dans le modèle de réseau

k_B désigne la constante de Boltzmann

Le polyoxyéthylène se dissout très bien dans l'eau (qui est un bon solvant puisque $\chi_{PW} = 0,45$ est inférieur à 0,5) : il se dissout en toutes proportions dans l'eau. Par contre, il ne se dissout pas dans les hydrocarbures.

On peut évaluer l'énergie qu'il faut fournir pour qu'un brin de PEO traverse une bicouche de SDS : cette énergie de transfert est donnée par : $k_B T \times (\chi_{PS} - \chi_{PW})$ pour un monomère $-CH_2-CH_2-O-$ et est de l'ordre de $k_B T$ < 7 >.

Cette estimation de l'énergie libre de transfert d'un monomère $-CH_2-CH_2-O-$ dans le SDS peut être confirmée par l'observation de micelles mixtes, mélanges d'agents ioniques (en particulier SDS) et non ioniques (la chaîne hydrosoluble est constitué de 6 ou 12 oxyéthylènes) en solution aqueuse < 8 >.

Les valeurs des concentrations micellaires critiques du SDS seul dans l'eau et de l'agent non-ionique $C_8H_{17}-(EO)_m$ (avec m = 6 ou 12) seul dans l'eau sont très voisines. Quand ces deux agents sont mélangés en solution aqueuse, il se forme des micelles mixtes, et la valeur de la concentration micellaire critique (c.m.

est divisée par un facteur 2. Cet effet n'est pas obtenu si l'agent non ionique a une longueur de chaîne hydrophobe égale ou supérieure à l'agent ionique (ainsi un mélange de SDS -chaîne à 12 carbones- et de $C_{12}H_{24}(EO)_m$ n'abaisse pas la valeur de la c.m.c.). De même cet abaissement de la c.m.c. n'est pas observé, en mélangeant deux agents ioniques de longueurs de chaîne paraffinique différentes ($C_8H_{17}OSO_3Na$ et $C_{12}H_{24}OSO_3Na$) ou en mélangeant deux agents non ioniques de longueurs de chaîne hydrophobe différentes ($C_8H_{17}(EO)_m$ et $C_{12}H_{24}(EO)_m$). L'abaissement de la c.m.c. observé est donc bien spécifique du mélange de SDS avec un agent non ionique à chaîne hydrophobe plus courte. On peut en conclure que la pénétration d'au moins une unité ($-CH_2-CH_2-O-$) sous la surface chargée (OSO_3^-) n'est pas défavorable.

Ainsi, amener un monomère de PEO sous l'interface eau/SDS ne coûte pas plus que k_BT.

1 - 3 - Eau

Nous avons utilisé de l'eau bidistillée H_2O, et de l'eau lourde D_2O pure à 99,99 % provenant de ORIS-BIS du CEA à Saclay.

2 - PREPARATION DES ECHANTILLONS

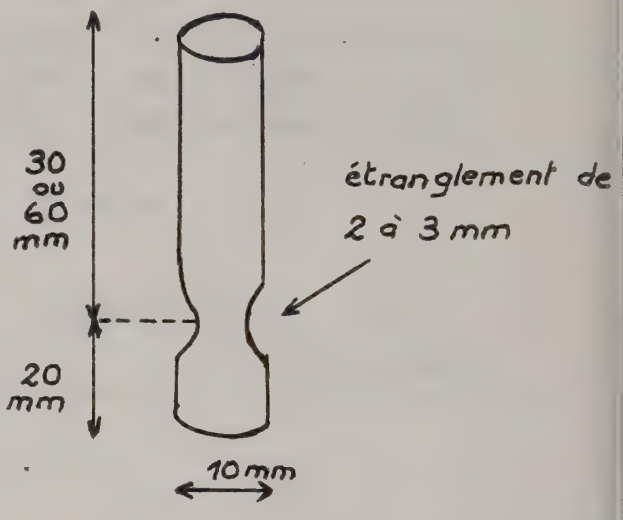
2 - 1 - Homogénéisation spatiale

Un obstacle important est apparu très vite dans la préparation des échantillons : comment réaliser des échantillons qui soient spatialement homogènes et à l'équilibre thermodynamique, alors que la diffusion des macromolécules est trop lente pour les répartir uniformément dans tout l'échantillon ?

Une première idée consisterait à mélanger les trois produits SDS, PEO et eau, puis laisser le tube dans une étuve à 60-65°C pendant plusieurs semaines. Cette méthode ne peut convenir. En effet le coefficient de

diffusion translationnelle des macromolécules au travers des mésophases est trop petit. Il peut être estimé de l'ordre de $D = 10^{-9}$ cm²/s pour les masses les plus élevées *. Ainsi pour une diffusion sur 1 cm d'échantillon, il faudrait attendre 5×10^8 secondes soit 13 ans environ ($\tau = \frac{x^2}{2D}$). Augmenter la température du mélange pourrait raccourcir considérablement ce temps mais, comme nous avons vu au paragraphe 1 - 1 - 2, le SDS se dégrade en s'hydrolysant.

Il a donc fallu trouver une méthode efficace et rapide. Les tubes employés sont des tubes en verre présentant une constriction. Ils sont fermés par un bouchon étanche en téflon. L'étranglement se trouve environ à mi-hauteur du tube. Par centrifugations successives des constituants, SDS, PEO, eau, dans un sens puis dans l'autre, les trois produits sont obligés de traverser cet étranglement, ce qui permet l'homogénéisation du mélange.



Les tubes sont préalablement nettoyés au mélange sulfo-chromique rincés abondamment à l'eau distillée, puis séchés. Les produits sont pesés au dixième de milligramme près. La centrifugation est réalisée à chaud (tube fermé et godet de la centrifugeuse sont préalablement chauffés à 60°C dans une étuve avant d'être mis dans la centrifugeuse) : en effet, une centrifugation à froid pourrait accentuer une hétérogénéité dans le mélange, en créant des gels. En pratique, il faut compter une vingtaine de centrifugations à chaud à 6000 tours/minute pour rendre un mélange SDS-PEO-eau homogène.

A ce stade, nous pouvons mentionner quelques critères permettant de conclure à un échantillon homogène spatialement et stable temporellement (ne se dégradant pas en s'hydrolysant).

---

* estimé d'après la formule de Stokes $D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R}$ en prenant pour η la viscosité dynamique macroscopique de la mésophase : $\eta \cong 1$ poise.

- un échantillon qui se dégrade en s'hydrolysant, présente très rapidement un aspect laiteux ; un tel mélange coule facilement. Un échantillon chaud, stable temporellement, se présente sous un aspect clair. Le mélange est assez visqueux.

- un spectre de résonance magnétique nucléaire sur le deutérium obtenu à partir d'un échantillon contenant de l'eau lourde D_2O ou du savon SDS deutéré, donne une information qualitative sur la présence des phases dans l'échantillon : les mésophases apparaissent sous forme de spectres de poudre, tandis que des phases isotropes apparaissent comme une raie fine non dédoublée (cf chapitre sur la RMN). Par la forme des spectres et la mesure quantitative des espacements de raies, nous pouvons reconnaître sans ambiguité la présence de phases et conclure à un échantillon homogène ou non.

- le microscope polarisant peut également donner des informations intéressantes, puisque la texture observée reflète la structure des mésophases (cf chapitre sur l'étude au microscope polarisant). En particulier, on peut reconnaître facilement un échantillon qui a séché par évaporation d'eau (présence de cristal).

Les tubes sont ensuite ouverts à température ambiante, pour éviter tout risque d'évaporation. Leur contenu est destiné à remplir des tubes pour des expériences de RMN, des cellules de R.X ou de neutrons. La méthode de préparation des échantillons exposée ci-dessus donne des résultats consistants vue la reproductibilité des expériences de RMN, de R.X ou de diffusion de neutrons.

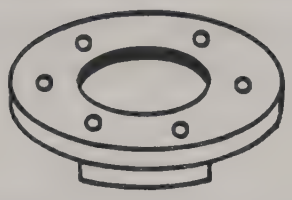
2 - 2 - Enceintes pour les échantillons

L'échantillon n'étant pas un solide indéformable, il est nécessaire de le placer dans une enceinte, afin de le maintenir sans évolution de sa part, à la température souhaitée.

2 - 2 - 1 - Tubes pour des expériences de RMN

Pour des expériences de RMN, deux précautions doivent être prises en compte.

i - La sonde RMN est régulée en température par un courant



(9) couvercle laiton

(8) rondelle téflon

(7) cache aluminium

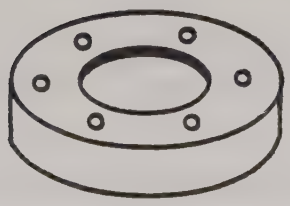
(6) fenêtre mica

(5) espaceur téflon

(4) fenêtre mica

(3) cache aluminium

(2) rondelle téflon



(1) socle laiton

Figure 2 : Construction des cellules pour des expériences de diffraction de rayons X

d'air comprimé (chauffé par une résistance en amont) soufflant le long des parois du tube. Ce système n'est efficace que sur 1 à 2 centimètres. Pour des échantillons plus grands, le haut du tube est plus froid que le bas, ce qui provoque une condensation d'eau en haut du tube. Pour éviter cet effet, la longueur du tube (20 mm) contenant l'échantillon a été choisie de manière à être inférieure à la hauteur du Dewar dans lequel pénètre l'air. Au niveau de l'échantillon, le gradient de température peut être estimé à moins de 0,5°C.

ii - L'écoulement d'un mélange SDS, PEO, eau à travers l'étranglement du tube, au cours de centrifugations, peut dans certains cas, provoquer une orientation partielle des mésophases. Cette orientation modifie les spectres de poudre RMN observés (cf chapitre sur la RMN). Pour résoudre ce problème, nous avons utilisé des tubes droits en verre, dans lesquels nous avons placé quelques petites billes de verre. Un petit nombre de centrifugations à l'envers et à l'endroit de l'échantillon avec ces billes suffit à détruire cette orientation partielle et produire une isotropie totale. Ceci est également une bonne méthode pour homogénéiser les échantillons.

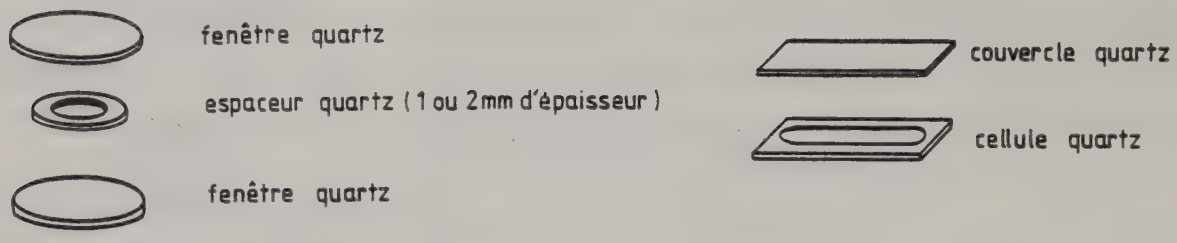
2 - 2 - 2 - Cellules pour des expériences de diffraction de Rayons X

Les échantillons sont placés dans des cellules faites de deux fenêtres en mica de faible épaisseur (quelques centièmes de millimètre) de manière à ne pas trop absorber les R.X, séparées par un espaceur en téflon d'épaisseur 0,8 millimètre. La diffusion par une feuille de mica produit des taches ou des raies facilement reconnaissables et se détachant sans ambiguité sur les clichés. De plus ces fenêtres de mica n'induisent pas d'orientation de l'échantillon. Celui-ci peut donc être considéré comme totalement désorienté. Le tout est placé dans une cellule en laiton fermée à l'aide de vis (Figure 2).

Le contact mica/téflon assure une bonne étanchéité, si les cellules sont bien serrées. Des défauts d'étanchéité sont constatés si le contact est mal assuré, en particulier lors de "bavures" de mésophase entre mica et téflon provoquant une surépaisseur.

2 - 2 - 3 - Cellules pour des expériences de diffusion de neutrons

Des cellules épaisses (1 mm) sont utilisées pour des échantillons non orientés, et des cellules minces (0,1 ou 0,2 mm) pour des échantillons orientés.



α - cellules pour échantillons non orientés β - cellules pour échantillons orientés

Figure 3 : Construction des cellules pour des expériences de diffusion de neutrons

Ces cellules sont en quartz. En effet, ce corps ne donne pas lieu à une diffusion centrale et le premier pic de structure amorphe se trouve à un angle θ_0 d'environ 90° pour une longueur d'onde de 4,7 Å. De plus ce corps atténue peu le faisceau (pas de bore). Les cellules sont scellées, en étalant à l'extérieur un film de colle Araldite ou de colle polyuréthane (l'échantillon et la colle externe ne sont pas en contact). Aucune fuite d'eau par évaporation, aucune dégradation des constituants n'ont été observées pour de tels échantillons qui peuvent être maintenus ainsi pendant plusieurs jours à 65°C ou pendant plusieurs mois à température ambiante. Le film de colle est soigneusement entouré (comme d'ailleurs le porte échantillon) par du cadmium. On s'affranchit ainsi de diffusions parasites de neutrons sur le laiton, les vis, la colle, etc...

La figure 3 donne les dimensions des cellules épaisses plates rondes et des cellules minces plates rectangulaires.

2 - 3 - Orientation des échantillons

Il existe deux motivations principales pour travailler avec des échantillons orientés : d'une part analyser séparément les périodicités ou corrélations suivant les directions parallèles et perpendiculaires aux lamelles ; d'autre part augmenter l'intensité recueillie sur les taches de Bragg (par rapport aux échantillons non orientés).

2 - 3 - 1 - Méthode expérimentale

Contrairement aux phases nématiques lyotropes, un champ magnétique ne permet pas d'orienter les mésophases lamellaires, car leur viscosité est trop élevée. Nous avons donc utilisé la méthode classique (pour desthermotropes) d'orientation par des parois. Les cellules utilisées sont plates rectangulaires, d'épaisseur 0,1 ou 0,2 mm (Figure 3). Les fenêtres d'abord soigneusement nettoyées, sont trempées dans une solution de silane à 0,1%, puis recuites sous atmosphère inerte d'azote à 110°C, de manière à polymériser le silane. Ceci conduit à former sur les faces des fenêtres de la cellule, une surface hydrophobe où sont ancrées des chaines carbonées et orientées perpendiculairement à cette surface. Nous espérons ainsi préparer une première monocouche de savon parallèlement aux faces de la cellule. De proche en proche, on peut espérer former des bicouches de savon, des lamelles d'eau, toutes parallèles entre elles.

L'orientation est nettement améliorée par des cisaillements

à chaud de ces échantillons, les faces de la cellule se déplaçant latéralement l'une par rapport à l'autre, rigoureusement parallèlement, sans variation d'épaisseur de l'échantillon. En effet, si le parallélisme n'est pas bien respecté, les variations d'épaisseur créent des écoulements dans l'échantillon qui enroulent les lamelles, ce qui nuit fortement à l'orientation. Des recuits longs des échantillons (24 heures au moins à 65°C) améliorent considérablement l'orientation.

2 - 3 - 2 - Contrôle de l'orientation

Celle-ci est contrôlée sous microscope polarisant. Une orientation parfaite, c'est-à-dire toutes les lamelles parallèles les unes aux autres et aux faces de la cellule, donnerait entre polariseurs croisés, une plage totalement noire à l'observation optique. En fait, compte tenu des effets de bord, de l'histoire des échantillons, les plans de la lamelle sont déformés à longue distance tout en conservant localement la structure smectique (c'est-à-dire que les distances entre couches restent constantes). Les interfaces eau-surfactant forment alors des familles de surface équidistante ou cyclides de Dupin (cf Texture au microscope polarisant, chapitre 2, partie D). Ainsi, du fait des défauts de la lamelle, des croix et des stries huileuses sont visibles sur un fond gris-noir (photo b). Des bulles d'air peuvent également localement désorienter les lamelles (c'est pourquoi il faut attendre plus de 24 heures à 65°C avant d'utiliser un tel échantillon, pour pouvoir le considérer comme stabilisé). La taille des défauts de la lamelle est de l'ordre du micron, si bien qu'un tel défaut diffuse énormément la lumière (une bulle d'air apparaît entre polariseurs croisés comme noire). C'est pourquoi des échantillons en moyenne bien orientés peuvent néanmoins être très brillants optiquement.

Une évaluation plus quantitative de l'orientation moyenne d'un échantillon peut être obtenue par RMN en mesurant le paramètre d'ordre orientationnel des molécules de D_2O (ou de SDS deutéré). Une autre évaluation est obtenue par la mesure en diffusion de neutrons de la dimension des taches de Bragg. Nous trouvons que les désorientations moyennes des lamelles sont de l'ordre de 2° pour un échantillon dans une cellule mince de 0,1 mm d'épaisseur. Au microscope polarisant, de tels échantillons apparaissent comme formés d'une multitude de croix noires ou blanches. Par contre, certains échantillons (essentiellement ceux en 0,2 mm) donnent des taches de Bragg très étalées, correspondant à des désorientations moyennes de l'ordre de 10° ; ces échantillons mal orientés donnent au microscope polarisant des textures colorées, formées de stries huileuses.

CHAPITRE 2

METHODES D'INVESTIGATION

PARTIE A - DIFFRACTION DE RAYONS X

1 - APPAREILLAGE DE RAYONS X

1 - 1 - Chambre de Guinier

1 - 2 - Banc du montage de 1'E.M.B.L. (Institut Laüe Langevin, Grenoble)

2 - CLICHES DE RAYONS X

3 - LE CONTRASTE DANS DES MESOPHASES ORDONNEES EN DIFFRACTION DE RAYONS X

3 - 1 - Expression générale

3 - 2 - Application au cas de mésophases ordonnées

PARTIE B - DIFFUSION DE NEUTRONS

1 - DIFFUSION DE NEUTRONS

1 - 1 - Généralités - Intérêts de la diffusion de neutrons

1 - 2 - Le contraste en diffusion de neutrons aux petits angles

1 - 3 - Diffusion incohérente

1 - 4 - Diffusion multiple

1 - 5 - Diffusion inélastique

2 - APPAREILLAGE DE NEUTRONS

2 - 1 - Production de neutrons

2 - 2 - Appareil D1B

2 - 3 - Appareil D16

2 - 4 - Spectromètre D17

3 - TRAITEMENT DES RESULTATS

3 - 1 - Corrections dues à l'appareillage $\alpha(q)$

3 - 2 - Transmission de l'échantillon $T(q)$

3 - 3 - Corrections géométriques d'éclairement de l'échantillon $\beta(q)$

4 - CHOIX DU TEMOIN

4 - 1 - But recherché - Discussion générale

4 - 2 - Témoins utilisés

Annexe : Validité de l'approximation relative au calcul de l'absorption des échantillons

1 - Calcul de l'absorption des échantillons dans la géométrie de transmission

2 - Calcul de l'absorption des échantillons dans la géométrie de réflexion

PARTIE C - RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE

1 - GENERALITES

2 - RESONANCE MAGNETIQUE DU DEUTERON

3 - FORME DES SPECTRES

4 - RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE SUR LE DEUTERIUM POUR L'ETUDE DU SOLVANT D_2O ET DU SAVON SDS

4 - 1 - Résonance Magnétique Nucléaire sur D_2O dans une mésophase

4 - 2 - Résonance Magnétique Nucléaire sur SDS deutéré

5 - CONDITIONS D'OBSERVATION DES SPECTRES - CHOIX DES PARAMETRES

PARTIE D - MICROSCOPE POLARISANT

1 - GENERALITES

2 - TEXTURES

PARTIE A - DIFFRACTION DE RAYONS X

1 - APPAREILLAGE DE RAYONS X

1 - 1 - Chambre de Guinier

Cette chambre est destinée à l'étude de la diffraction de rayons X par les poudres. Il est avantageux de voir sur un même film, à la fois la région des petits vecteurs de diffusion (ordre à grande distance) et celle des grands (ordre à courte distance). C'est un des principaux avantages de la chambre de Guinier.

Le montage est un montage à focalisation, asymétrique, opérant par transmission. La focalisation est assurée par un monochromateur qui joue deux rôles : focalisation et monochromatisation des faisceaux.

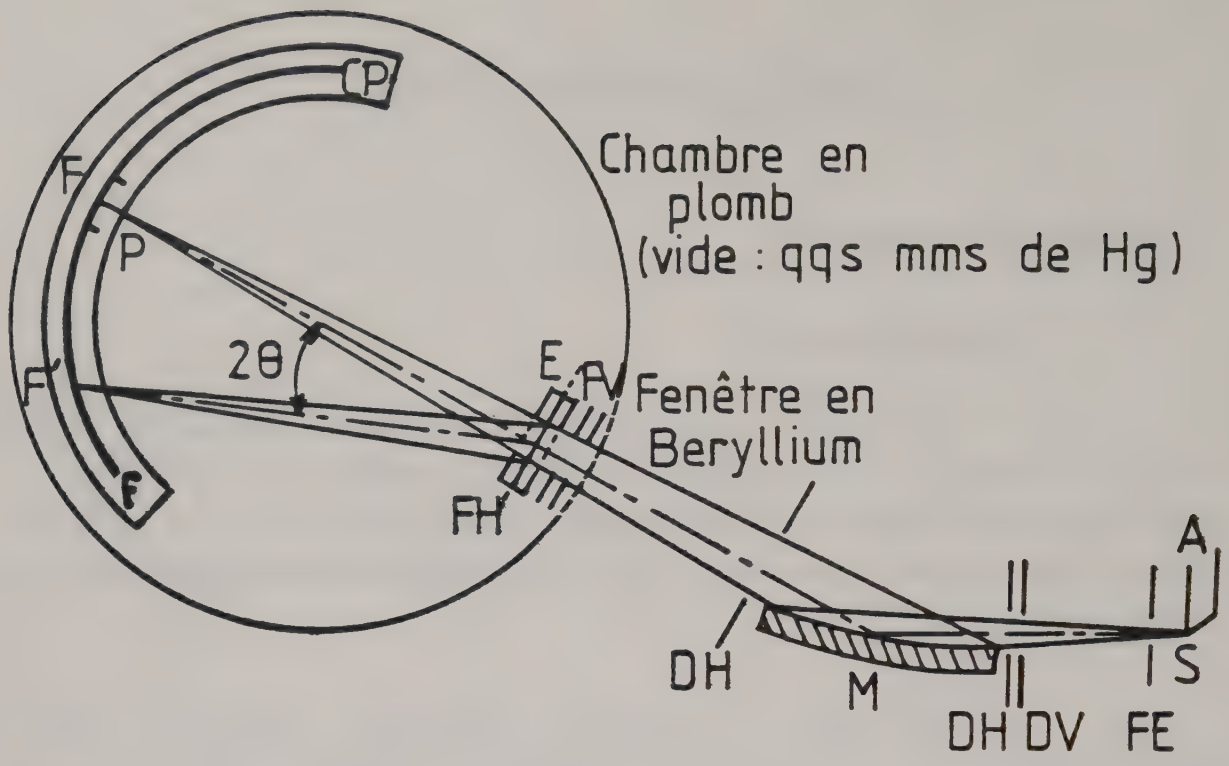
La monochromatisation est réalisée par réflexion sur une famille donnée de plans réticulaires d'un monocristal (lame de quartz) placé sur le chemin des rayons X entre le tube et l'échantillon. On sélectionne ainsi la raie K_α = 1.7879 Å du tube à Cobalt.

Le procédé de focalisation est celui de Johansson < 9 >.

La collimation est réalisée par un double système de fentes : un premier groupe de diaphragmes délimite le faisceau, tandis que le second groupe de fentes ne touche pas le faisceau ainsi délimité, mais élimine les rayons X diffractés par les bords du premier groupe de machoires.

Un tel montage à focalisation permet d'éclairer des surfaces relativement importantes d'échantillon, tout en assurant une grande finesse des anneaux sur le film : le faisceau incident a sur l'échantillon, une hauteur de 8 mm et une largeur de quelques dixièmes de mm, suivant les réglages.

Le porte-film cylindrique est placé de façon à ce que le film se trouve sur un cercle passant par le foyer F du monochromateur et tangent à l'échantillon : la focalisation sur toute la longueur du film est ainsi réalisée (distance échantillon-film ≅ 125 mm). Les clichés sont obtenus



A	anticathode
S	source de rayons X
FE	fente d'entrée
DH, DV	diaphragmes : horizontal et vertical
M	lame du monochromateur
FH, FV	fentes : horizontale et verticale
F, F'	foyers du faisceau direct et d'un faisceau diffracté
f	film
P	piège en cuivre
cp	chambre photographique
E	échantillon (le porte échantillon et la régulation en température ne sont pas représentés)

Figure 4. Schéma général de la chambre de Guinier

sous une tension de 40 KV avec une intensité de 20 mA (tube à Cobalt).

L'air rencontré par les rayons X produit une diffusion notable au voisinage du faisceau direct. Elle n'est pas très génante pour des cristaux en général, mais non pour des corps liquides ou amorphes, surtout si les temps d'exposition sont considérables (ici de l'ordre de 24 à 36 heures). Tout l'ensemble, échantillon-film est placé sous une cloche dans laquelle on instaure un vide de quelques mm de mercure.

Concluons en remarquant que cette chambre est spécialement destinée à l'identification des phases grâce à la finesse des anneaux et au grand domaine accessible de l'espace réciproque.

1 - 2 - Banc du montage de l'E.M.B.L. (Institut Laüe Langevin, Grenoble)

Malgré tous les avantages de la chambre de Guinier, un désavantage majeur, dû à la collimation linéaire, apparaît. En effet, quelques informations dans la diffusion peuvent être manquées. En particulier une diffusion à $\vec{q}$ plus petit qu'une raie intense peut être non vue. De plus, il peut s'avérer difficile d'attribuer des taches de diffraction produites par des échantillons qui contiennent des grands domaines orientés.

Pour cette raison, nous avons utilisé une caméra à petits angles, avec une collimation ponctuelle, montée sur un générateur à anode tournante, à l'E.M.B.L. de Grenoble (Institut Laüe Langevin).

L'utilisation d'un générateur à anode tournante et de la radiation du cuivre (tension de 35 KV ; intensité de 35 mA) permet de compenser la perte d'intensité due à la collimation ponctuelle.

La résolution est controlée par un monochromateur avec filtres de Nickel (K_{α_1} = 1,540 Å) et un système de fentes. Avec un faisceau ayant 200 µm de largeur (au niveau de l'échantillon), nous obtenons une résolution en q de $2\ 10^{-3}$ $Å^{-1}$ au niveau du premier ordre de diffraction (q de l'ordre de 0,2 $Å^{-1}$).

Le dernier avantage de ce montage est de pouvoir faire varier la distance échantillon-film et d'observer ainsi précisément des régions particulières de l'espace réciproque. Nous avons utilisé des distances échantillon-film variant entre 100 et 350 mm.

2 - CLICHES DE RAYONS X

Le domaine accessible des rayons X s'étend de 10^{-2} à plus de 1 $\mathring{A}^{-1}$. La diffraction par les rayons X est donc bien adaptée à la recherche des structures des mésophases lyotropes qui présentent un ordre à grande distance pour la répétition des lamelles et un désordre liquide à courtes distances (molécules voisines) <10>.

Ainsi sur les clichés de diffraction de RX, on distingue deux régions :

(i) - la région des petits angles contient l'information relative au réseau (l'ordre à grande distance) dont l'organisation peut être périodique suivant, une, deux ou trois dimensions. Dans le cas d'une phase lamellaire, la périodicité ($d \cong 34$ $\mathring{A}$) suivant la normale aux lamelles conduit à des tâches de diffraction de Bragg. Les échantillons étant dans des cellules épaisses (0,8 mm) comportent des lamelles orientées dans toutes les directions (chapitre 1, § 2 - 2 - 2). Un faisceau de R.X ponctuel donne un cliché de poudre du type Debye-Scherrer : les ordres de diffraction sont des anneaux, dans l'espacement 1 : 2 : 3 : 4 ... pour une structure lamellaire (photo a). Lorsque le faisceau de rayons X a une certaine extension verticale (collimation linéaire) nous avons superposition d'anneaux décalés verticalement ; les raies de diffraction sont des segments (photo b).

(ii) - la région des grands angles (vers 1,4 $\mathring{A}^{-1}$) contient l'information relative à l'organisation à courtes distances ($d \cong 4,5$ $\mathring{A}$), c'est-à-dire à des distances entre deux molécules voisines. Dans le cas de chaînes désordonnées (désordre liquide), cette région apparaît comme un anneau diffus en collimation ponctuelle (photos a et b). Si le milieu paraffinique n'est pas dans un état amorphe, mais au contraire dans un état ordonné, comme dans le cas du cristal hydraté de SDS, la région des grands angles se présente comme un triplet d'anneaux fins (spectre de poudre) ou une série de taches (photos c et d).

Photo a

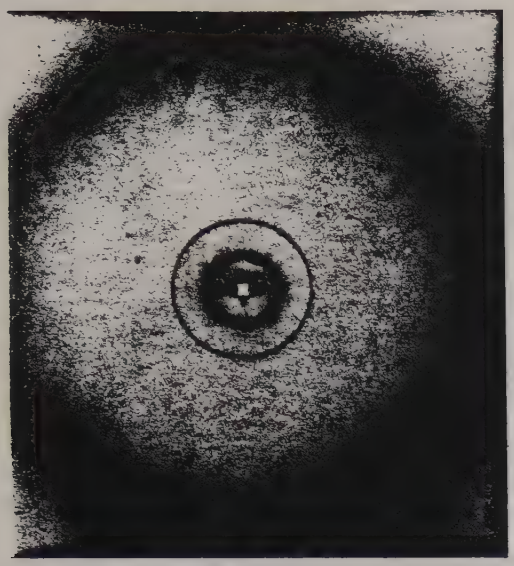


Photo b

Photo d

Photo c

Figure 5 : Clichés de diffraction de rayons X en collimation ponctuelle, réalisés à 1'EMBL à Grenoble (photos a et c) et en collimation linéaire réalisés sur la Chambre de Guinier à Orsay (photos b et d). La température des échantillons est de 65°C.

Photo a : mésophase lamellaire : SDS_p 70,0 % ; H_2O 30,0 %

Photo b : mésophase lamellaire : SDS_p 70,1 % ; PEO_{38000} 5,5 % ; D_2O 24,4 %

Photo c : mésophase en démixtion lamellaire/cristal hydraté/isotrope : SDS_p 67,9 % ; PEO_{38000} 15,9 % ; D_2O 16,2 %

Photo d : mésophase en démixtion lamellaire/cristal hydraté : SDS_p 70,3 % ; PEO_{38000} 9,1 % ; D_2O 20,6 %

3 - LE CONTRASTE DANS DES MESOPHASES ORDONNEES EN DIFFRACTION DE RAYONS X

3 - 1 - Expression générale

Considérons un faisceau homogène et parallèle de rayons X strictement monochromatique. Le flux d'énergie par cm² est I_0.

L'interaction du rayonnement X et de la matière se traduit par un ensemble de phénomènes. Dans ce qui suit nous considérons uniquement la diffusion cohérente par les électrons et nous supposerons négligeables l'Effet Compton (diffusion incohérente), l'absorption et la diffusion multiple.

Un électron libre placé dans le faisceau de rayons X, diffuse par unité d'angle solide un flux proportionnel à I_0. Pour un faisceau incident non polarisé, ce flux ne dépend que de l'angle de diffusion 2θ et est donné par la formule de Thomson : $I_e = A_e^2 = 7{,}94\ 10^{-26}\ \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2}\ I_0$ (en unité c.g.s.).

Lorsque un faisceau de rayons X, homogène et parallèle de direction $\vec{u}_0$ tombe sur un milieu de volume V, il se produit un rayonnement diffusé. L'intensité de celui-ci dans la direction $\vec{u}$ faisant un angle 2θ avec $\vec{u}_0$ est, en posant $\vec{q} = \frac{2\pi}{\lambda}(\vec{u} - \vec{u}_0)$ $(||\vec{q}|| = \frac{4\pi}{\lambda}\sin\theta)$,

$$I(\vec{q}) = I_e\ |F(\vec{q})|^2$$

avec $A_e\ F(\vec{q}) = A_e \int_V \rho(\vec{r})\ \exp i\vec{q}.\vec{r}\ \ d^3r$

où $\rho(\vec{r})$ désigne le nombre d'électrons par unité de volume.

Pour un échantillon homogène et isotrope, (ses propriétés sont indépendantes de la direction suivant laquelle on les définit, et ses dimensions sont grandes à l'échelle des hétérogénéités de sa densité électronique), la valeur de $|F(\vec{q})|^2$ ne dépend que des fluctuations de $\rho(\vec{r})$ par rapport à sa valeur moyenne ρ_s. Ainsi $F(\vec{q})$ apparait comme la transformée de Fourier du terme $\rho(\vec{r}) - \rho_s$. Le contraste $\overline{\rho}$ entre un composant et le système peut être défini comme $\overline{\rho} = \frac{1}{V}\int \rho(\vec{r})\ d^3r - \rho_s$ et $I(\vec{q})$ se met sous la forme :

$$I(\vec{q}) = I_e\ |\frac{1}{V}\int_V (\rho(\vec{r}) - \rho_s)\ e^{i\vec{q}\vec{r}}\ d^3r|^2$$

3 - 2 - Application au cas des mésophases ordonnées

En première approximation, nous pouvons admettre que l'échantillon est un milieu à plusieurs densités électroniques uniformes.

En particulier pour les mésophases lamellaires SDS/eau, nous pouvons distinguer trois types de régions :

(i) - paraffiniques : constituées par le volume intérieur des bicouches de SDS occupées par les groupes $-CH_2$ et $-CH_3$. Ces régions ne contiennent pas d'eau. Nous admettons que la densité électronique ρ_{par} y est constante et uniforme :

$\rho_{par} \cong \Psi_{par}^{-1}$ où Ψ_{par} désigne le volume spécifique partiel, par électron de la région paraffinique qui peut se calculer par :

$\Psi_{par} = \frac{1}{Z_{par}} (9\Psi_{CH_3} + 8 \times 11\ \Psi_{CH_2})$ en désignant par Z_{par} le nombre d'électrons total d'une région paraffinique ($Z_{par} = 97$). A 65°C, on trouve une valeur $\rho_{par} = 0{,}256\ e^-/\text{Å}^3$.

(ii) - polaires : constituées à la surface des bicouches de SDS, par les volumes dans lesquels se trouvent les groupes polaires et tous leurs contre-ions ; ces régions sont hydratées. La densité électronique y est notée ρ_{pol}. Elle dépend de la composition de l'échantillon, mais peut être estimée connaissant le taux d'hydratation.

La surface A par tête polaire de molécule de SDS se calcule dans une mésophase lamellaire à partir des valeurs de l'épaisseur d_s des bicouches de SDS (§ 2 - 1, chapitre 3) :

$$A = \frac{2M_s \bar{v}_s}{N_a d_s}$$

où $\bar{v}_s$ est le volume spécifique de SDS ($\bar{v}_s = 0{,}820\ cm^3/g$)
M_s est la masse molaire de SDS ($M_s = 288$ g)
N_a désigne le nombre d'Avogadro.

Ainsi les valeurs typiques de A sont de l'ordre de 35 Å² (A diminue de la valeur de 35,7 Å² pour une mésophase contenant 70 % en poids de SDS,

à la valeur de 30 $\mathring{A}^2$ lorsque SDS est à 82 %).

La couche d'hydratation a une épaisseur de l'ordre de 4 à 5 $\mathring{A}$, ce qui représente un nombre moyen $n_{adsorbées}$ de molécules d'eau hydratant chaque tête polaire d'une molécule de SDS, variant entre 4,1 et 3,7.

La valeur de ρ_{pol} peut être estimée par :

$$\rho_{pol} = \frac{1}{Z} (48\rho_{tête} + n_{adsorbées} \times 10 \times \rho_{eau})$$

où Z désigne le nombre total d'électrons d'une région polaire. Nous trouvons des valeurs de ρ_{pol} variant entre 0,592 $e^-/\mathring{A}^3$ et 0,565 $e^-/\mathring{A}^3$.

(iii) - "Solvant" : Régions occupées par l'eau non perturbée par les interfaces. Nous pouvons considérer que la densité électronique ρ_{eau} y est constante. Ainsi, $\rho_{eau} = 0,327\ e^-/\mathring{A}^3$.

Des macromolécules de PEO dissoutes dans des mésophases lamellaires perturbent les valeurs des densités électroniques précédentes : si les macromolécules pénètrent dans les bicouches de SDS, la valeur de ρ_{par} est modifiée ; de même si les macromolécules sont dans les lamelles d'eau, ou s'adsorbent sur les interfaces SDS/eau, les valeurs de ρ_{eau} et ρ_{pol} sont modifiées (le taux d'hydratation peut changer, de même que la valeur de la surface par tête polaire de molécule de SDS).

Nous ne connaissons pas ces variations. Nous nous contenterons de donner une estimation de la valeur de la densité électronique d'un monomère (M_o = 44 g) de macromolécule de PEO dissoute dans l'eau :

$$\rho_{PEO} = 0,394\ e^-/\mathring{A}^3$$

PARTIE B - DIFFUSION DE NEUTRONS

1 - DIFFUSION DE NEUTRONS AUX PETITS ANGLES

1 - 1 - Généralités - Intérêts de la diffusion de neutrons

La technique de diffusion de neutrons n'a pu se développer que grâce à la réunion de sources intenses de neutrons thermiques (les réacteurs nucléaires) et de dispositifs spéciaux permettant d'obtenir des flux intenses de neutrons de grande longueur d'onde (source froide) et de les "conduire" dans des zones expérimentales dégagées (guides de neutrons). Nous voudrions tout d'abord insister sur ce qui fait l'originalité du rayonnement neutronique par rapport aux rayonnements employés d'une façon plus classique, la lumière et les rayons X, et son utilité malgré une différence de flux à la source de 10^6 (pour une même résolution en longueur d'onde).

La longueur d'onde des neutrons "froids" varie entre 2 et 15 $\mathring{A}$. Ceci permet d'atteindre des domaines du vecteur de diffusion q difficilement accessibles aux techniques de diffusion de lumière et de rayons X. En effet la valeur maximum pour la lumière est de l'ordre de 10^{-3} $\mathring{A}^{-1}$, ce qui conduit à exclure l'emploi de cette technique comme moyen d'investigation et d'étude de nos échantillons (les distances sont de l'ordre de quelques $\mathring{A}$ - distances entre molécules de SDS dans la phase L_α - à une centaine d'Angströms, rayon de pelotes de polymère). Pour les R.X, le domaine accessible s'étend de quelques 10^{-2} $\mathring{A}^{-1}$ à plus de 1 $\mathring{A}^{-1}$ tandis que pour les neutrons il s'étend de 2.10^{-3} à plus de 1 $\mathring{A}^{-1}$. Ainsi les neutrons, comme les rayons X fournissent un moyen d'atteindre des domaines du vecteur de diffusion q caractéristiques de nos structures étudiées.

Mais le point le plus original réside dans l'interaction des neutrons avec les noyaux. Les longueurs d'onde étant bien plus grandes que la taille du noyau qui diffuse, celui-ci peut être considéré comme ponctuel. On montre que cette interaction est à courte portée et caractérisée par une longueur de diffusion b. Cette quantité dépend du potentiel nucléaire, et a été déterminée expérimentalement. En appelant $e^{i\vec{k}_0.\vec{r}}$ la fonction d'onde neutronique incidente, la fonction d'onde diffusée par un noyau de longueur de diffusion b est de la forme :

$$\Psi(\vec{r}) = e^{i\vec{k}_0 \cdot \vec{r}} + b \frac{e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}}{r}$$

On remarquera que, contrairement aux R.X. où la longueur de diffusion $B(\vec{q})$ dépend du vecteur de diffusion $\vec{q} = \vec{k} - \vec{k}_0$, puisque l'interaction avec les électrons de l'atome est à longue portée, la longueur de diffusion neutronique b est une constante caractéristique du noyau. Cette quantité peut prendre des valeurs négatives, par exemple pour l'hydrogène $b_H = - 0,374\ 10^{-12}$cm, ou positives pour le deutérium $b_D = 0,667\ 10^{-12}$ cm (le signe négatif signifie qu'il y a un déphasage de π entre les ondes diffusées par l'hydrogène et par le deutérium).

La différence importante entre les longueurs de diffusion de l'hydrogène et de son isotope, le deutérium permet d'utiliser la substitution isotopique H/D comme méthode de marquage (*). Ceci est particulièrement utile dans un système à plusieurs composants hydrocarbonés, où l'on voudrait pouvoir déterminer la répartition spatiale de chaque composant. Au contraire, en microscopie électronique ou en diffraction de rayons X, tous les milieux hydrocarbonés ont des densités électroniques semblables et faibles ; on peut essayer de les marquer par des atomes lourds, mais cette méthode provoque des modifications de structure et des ségrégations de molécules. Les possibilités offertes par la diffusion de neutrons sont donc bien supérieures de ce point de vue.

La diffusion de neutrons, tant d'un point de vue grandeurs accessibles, que contraste, est donc bien adaptée à notre étude. Nous allons préciser dans un deuxième paragraphe cette dernière notion.

1 - 2 - Le contraste en diffusion de neutrons aux petits angles

Lorsqu'un rayonnement de longueur d'onde λ tombe sur un milieu de volume V comprenant N diffuseurs de longueur de diffusion b_i situés en $\vec{r}_i$, il se produit un rayonnement diffusé. La section efficace de diffusion cohérente est donnée par :

---

* Nous avons vérifié que cette substitution ne modifie pas les structures. Ainsi : des clichés de R.X. sur des mésophases avec du SDS perdeutéré ou/et de l'eau lourde, ont été comparés avec ceux sur des mésophases protonées.

$$S(\vec{q}) = \sum_{i,j} b_i b_j \langle e^{i\vec{q}.(\vec{r}_i - \vec{r}_j)} \rangle$$

avec : $\vec{q} = \vec{k} - \vec{k}_0$

$||\vec{q}|| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\frac{\Theta}{2}$ pour des neutrons diffusés à Θ

(les crochets indiquent une moyenne thermodynamique sur les états du système).

Les distances d mises en jeu dans la diffusion aux petits angles sont définies par la relation $d = \frac{2\pi}{q}$. Les vecteurs de diffusion étant toujours petits, les distances d sont toujours beaucoup plus grandes que les distances interatomiques. Dans ce cas, si les diffuseurs sont des molécules de petite taille ($\sim$ 10 Å), on pourra négliger le facteur de structure de la molécule et utiliser une longueur de diffusion égale à la somme des longueurs de diffusion des atomes constituant la molécule.

En effet : Une molécule M_i est composée de m atomes de longueur de diffusion b_α situés en des sites $\vec{r}^{\,i}_\alpha$ par rapport au centre de gravité r_i^M de la molécule i.

Soit $B_i(\vec{q})$ la longueur de diffusion cohérente de la molécule M_i :

$$B_i(\vec{q}) = \sum_{\alpha}^{m} b_\alpha \, e^{i\vec{q}.\vec{r}^{\,i}_\alpha}$$

donc $$|B_i(\vec{q})|^2 = \sum_{\alpha,\beta}^{m,m} b_\alpha b_\beta \, e^{i\vec{q}.\vec{r}^{\,i}_{\alpha\beta}}$$

Dans l'hypothèse de la diffusion aux petits angles $\vec{q}.\vec{r}^{\,i}_{\alpha\beta} \ll 1$ le facteur de structure de la molécule ne dépend plus du vecteur de diffusion. Il est alors possible de définir une longueur de diffusion cohérente $\bar{B}_i$ de la molécule : $\bar{B}_i = \sum_{\alpha}^{m} b_\alpha$

On parlera par conséquent de la longueur de diffusion associée à une molécule d'eau ou à un groupement CH_2 ou CH_3 etc...

Nous pouvons définir une densité locale de longueur de diffusion :

$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{v} \int_v b_i(\vec{r}) \, d^3r = \frac{b(\vec{r})}{v} \quad \text{avec } b_i(\vec{r}) = \sum_\alpha b_\alpha \delta(\vec{r} - \vec{r}_\alpha), \ (\int \delta(\vec{r}) \, d^3r = 1)$$

où la moyenne est faite sur un volume v qui est grand comparé aux distances interatomiques, mais petit, par rapport à la résolution. D'après ce que nous avons dit précédemment, la densité que nous obtenons est une somme sur plusieurs atomes. Le tableau 3 donne les valeurs de $\rho(\vec{r})$ pour les composants des méso-

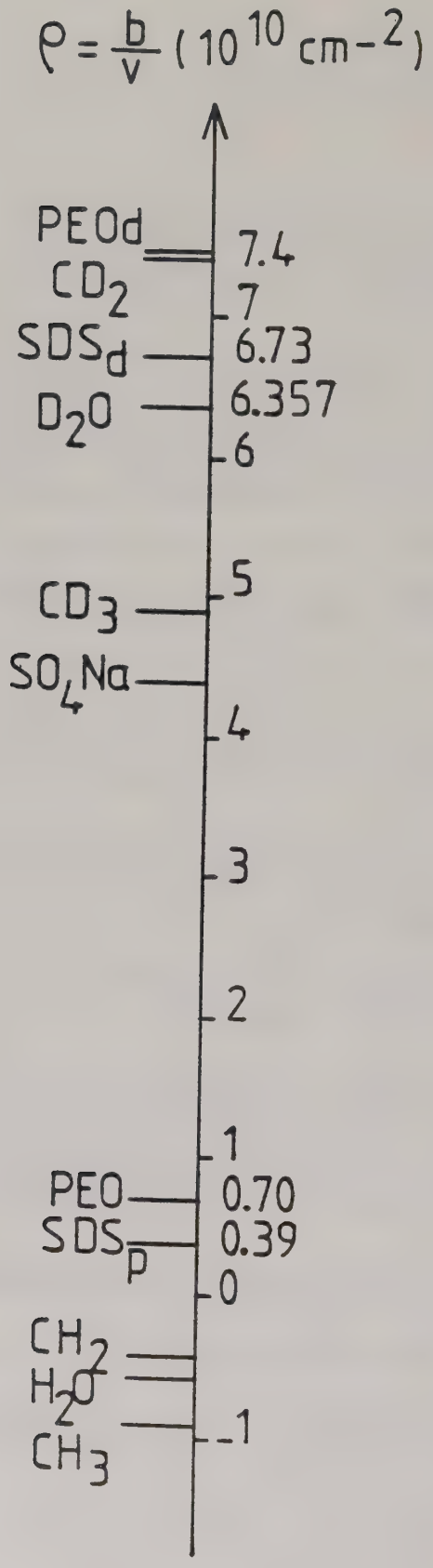


Tableau 3 : Densités de longueur de diffusion

phases étudiées avec ou sans substitution H/D.

Nous définissons sa transformée de Fourier :

$$\rho(\vec{q}) = \int \rho(\vec{r})\ e^{i\vec{q}.\vec{r}}\ d^3r$$

Cas de diffuseurs de même nature

La section efficace de diffusion cohérente apparaît alors comme la Transformée de Fourier des fluctuations de densité : $S(\vec{q}) = \langle \rho(\vec{q})\ \rho(-\vec{q}) \rangle$.

L'hypothèse d'incompressibilité (c'est-à-dire, nous supposons que les fluctuations du nombre d'atomes sont négligeables, hypothèse valable et applicable dans ce domaine de distances) pour un tel milieu constitué de diffuseurs de même nature, se traduit par le fait qu'il n'y a pas de diffusion centrale :

$$S(\vec{q}) = 0 \quad \text{pour} \quad \vec{q} \neq \vec{0}$$

(car $\rho(\vec{r}) = \text{cste} = \rho_0$ donc $\rho(\vec{q}) = \rho_0\ \delta(\vec{q})$).

Cas de plusieurs types de diffuseurs

Considérant le système, comme ayant une densité de longueur de diffusion moyenne ρ_s, la section efficace de diffusion est :

$$S(\vec{q}) = \left\langle \left| \int_V (\rho(\vec{r}) - \rho_s)\ e^{i\vec{q}.\vec{r}}\ d^3r \right|^2 \right\rangle$$

Le contraste $\overline{\rho}$ entre un composant et le système peut être défini comme :

$$\overline{\rho} = \frac{1}{V} \int_V \rho(\vec{r})\ d^3r - \rho_s$$

où V désigne le volume du système.

En réalisant des longueurs de diffusion égales pour deux des trois composants, nous pouvons espérer "voir" le troisième. Explicitons ce point de manière plus mathématique, et demandons nous si la notion de contraste est bien applicable dans des systèmes concentrés.

Nous pouvons choisir arbitrairement un composant comme solvant, et exprimer les amplitudes diffusées en fonction des variations de densité de longueur de diffusion par rapport à celui-ci. Ce choix disymétrise le rôle joué par chacun des trois composants SDS, PEO, eau du système, mais présente l'avantage d'un formalisme plus clair. Choisissons l'eau comme étant le solvant. Nous désignerons par ρ_w la densité de longueur de diffusion de l'eau, qui est une constante.

De même $\rho_s(\vec{r})$ et $\rho_p(\vec{r})$ désignent les densités de longueur de diffusion pour le savon SDS et le polymère PEO. L'amplitude diffusée par les neutrons est :

$$A(\vec{q}) = \int(\rho_s(\vec{r}) - \rho_w)\, e^{i\vec{q}.\vec{r}} d^3r + \int(\rho_p(\vec{r}) - \rho_w)\, e^{i\vec{q}.\vec{r}}\, d^3r$$

Si la variation spatiale de $\rho_p(\vec{r})$ et $\rho_s(\vec{r})$ est due uniquement à la distribution des molécules de polymère PEO et de savon SDS dans la mésophase, c'est-à-dire si nous pouvons considérer que $\rho_p(\vec{r})$ (resp $\rho_s(\vec{r})$) prennent une même valeur ρ_p (resp ρ_s) tout le long des molécules PEO et SDS, alors on peut réécrire l'amplitude diffusée $A(\vec{q})$ en fonction de ρ_p et ρ_s densité de longueurs de diffusion des molécules PEO et SDS :

$$A(\vec{q}) = (\rho_s - \rho_w)\, A_s(\vec{q}) + (\rho_p - \rho_w)\, A_p(\vec{q})$$

où l'information sur la distribution des molécules SDS et PEO est dans $A_s(\vec{q})$ et $A_p(\vec{q})$. L'intensité diffusée est donc :

$$I(\vec{q}) = (\rho_s - \rho_w)^2\, |A_s(\vec{q})|^2 + 2(\rho_s - \rho_w)\,(\rho_p - \rho_w)\, x$$
$$(A_s(\vec{q})\, A_p^*(\vec{q}) + A_p(\vec{q})\, A_s^*(\vec{q})) + (\rho_p - \rho_w)^2\, |A_p(\vec{q})|^2$$

Si nous réalisons $\rho_p = \rho_w$ alors nous obtenons $|A_s(\vec{q})|^2$ à partir de la mesure de $I(\vec{q})$:

$$I(\vec{q}) = (\rho_s - \rho_w)^2\, |A_s(\vec{q})|^2$$

La validité de la notion de contraste repose sur l'hypothèse selon laquelle la densité de longueur de diffusion ne varie pas le long de la molécule (la validité de cette hypothèse dépend de la résolution recherchée, c'est-à-dire de la valeur q_{max}). En ce qui concerne le polymère PEO, aux échelles de $\vec{q}$ utilisées, nous

pouvons considérer que la densité de longueur de diffusion est constante le long de la macromolécule. Pour tester cette hypothèse, nous réalisons $\rho_p = \rho_w$ en prenant un mélange de 82 % H_2O et 18 % D_2O, et nous vérifions si l'intensité diffusée varie comme $(\rho_s - \rho_w)^2$ en faisant varier ρ_s. Nous avons comparé le rapport entre l'intensité du premier ordre de diffraction des lamelles et l'intensité incohérente de l'échantillon pour des échantillons de contraste :

$$D/H/82\%H+18\%D = \frac{\text{Intensité du premier ordre}}{\text{Intensité incohérente}} \cong \frac{14\ 500}{40} \cong 360$$

$$H/H/82\%H+18\%D = \frac{\text{Intensité du premier ordre}}{\text{Intensité incohérente}} = \frac{91\ 500}{82\ 000} \cong 1,1$$

L'intensité a donc chuté d'un facteur $\frac{360}{1,1} \cong 327$ alors qu'elle aurait dû décroître d'un facteur :

$$\frac{(\rho_s - \rho_w)^2}{(\rho_{s'} - \rho_w)^2} \cong 378$$

Le contraste du polymère en réalisant $\rho_p = \rho_w$ a été annulé à moins de 5 % près.

Par contre, nous ne pouvons pas considérer que la densité de longueur de diffusion garde une valeur constante le long de la molécule SDS. En effet cette hypothèse n'est pas vérifiée pour le savon SDS : la densité de longueur de diffusion des têtes polaires n'est pas au même niveau que les groupements méthylènes CH_2 ou méthyl CH_3. La densité de longueur de diffusion variant le long de la molécule SDS, le terme $A_s(\vec{q})$ qui décrit la distribution des molécules SDS ne décrit pas toute la fonction $\rho_s(\vec{r})$. Ainsi, même en réalisant $\rho_s = \rho_w$ on n'annulera pas la deuxième intégrale de l'expression initiale pour $A(\vec{q})$. Ceci explique que la diffusion par un échantillon SDS_d et D_2O conduise à un spectre non plat.

Le tableau 4 montre les types de contraste utilisés et quels composants dominent la diffusion

SDS	PEO	eau	Diffusion dominée par :
perdeutéré D_{25}	protoné H	18 % D_2O + 82 % H_2O	SDS seul
perdeutéré D_{25}	protoné H	D_2O	PEO principalement
protoné H	protoné H	18 % D_2O + 82 % H_2O	
protoné H	protoné H	D_2O	D_2O
deutéré sur le méthyle $-CD_3$	protoné H	18 % D_2O + 82 % H_2O	CD_3

1 - 3 - Diffusion incohérente

La diffusion d'un rayonnement de neutrons conduit à des interférences entre toutes les ondelettes diffusées par les noyaux de l'échantillon. Mais seule une partie de ces ondes prendra part aux interférences, ce qui signifie que la section efficace de diffusion $\sigma = 4\pi b^2$ doit être divisée en deux parts, appelées respectivement section efficace de diffusion cohérente et incohérente. Cette dernière a pour origine la fluctuation de la valeur de l'amplitude de diffusion b d'un noyau à l'autre du milieu diffuseur, soit à cause de la présence de plusieurs isotopes : c'est l'incohérence isotopique, soit à cause de l'orientation aléatoire des spins : c'est l'incohérence de spin (on rappelle que le neutron est une particule neutre de spin 1/2). Cette dernière est de loin la plus importante. En particulier, elle est responsable de la forte diffusion incohérente de l'hydrogène, et elle est nulle pour des noyaux de spin nul (en particulier ^{12}C et ^{16}O). Si bien que la diffusion incohérente de nos échantillons est essentiellement due aux protons qui les constituent.

La diffusion incohérente est isotrope, si bien que son effet est de générer un fond que l'on peut soustraire des spectres obtenus (cf les paragraphes 3 et 4 sur le traitement des résultats).

1 - 4 - Diffusion multiple

Les épaisseurs des cellules expérimentales sont faibles : 1 mm pour des échantillons non orientés et 0,1 ou 0,2 mm pour des échantillons orientés. En géométrie de transmission, les trajets parcourus par les neutrons sont donc faibles. Nous avons mesuré des transmissions de 0,85 à 0,99 respectivement. Ceci nous permet de négliger tout effet de diffusion multiple. Par contre en géométrie de reflexion, avec les cellules de 0,1 ou 0,2 mm, le trajet parcouru par les neutrons dans l'échantillon est de l'ordre de :

$$2 \cdot \frac{e/2}{\sin \omega} = \frac{e}{\sin \omega}$$

ce qui peut être important : épaisseur traversée de 7,6 mm pour une cellule de 0,2 mm à $\omega = 3°$. La diffusion multiple est non négligeable et l'interprétation des résultats plus délicate.

1 - 5 - Diffusion inélastique

Les atomes n'étant pas liés rigidement, la diffusion qui dans le centre de masse du système est élastique, doit induire un changement d'énergie des neutrons dans le système du laboratoire : c'est la diffusion des neutrons inélastique. Cet effet est important à grands vecteurs de diffusion $\vec{q}$ pour les atomes légers, en particulier pour les protons, qui conduisent à un fond incohérent pas plat.

On comparera le spectre de diffusion par l'eau légère H_2O à celui de l'eau lourde (Figure 6).

Dans tous les autres cas, la diffusion inélastique sera négligée.

2 - APPAREILLAGE DE NEUTRONS

Les expériences ont été réalisées sur 3 appareils de diffusion D1B, D16 et D17 installés sur le réacteur à haut flux de l'Institut Laüe Langevin à Grenoble. Nous ne donnerons ici qu'une description sommaire de l'appareillage et mentionnerons les différences entre ces différents appareils et leur utilité en ce qui concerne notre sujet.

2 - 1 - Production des neutrons

Des neutrons de très haute énergie sont produits par fission d'Uranium enrichi à 93 % en U_{235}. Le flux maximum obtenu, lorsque le réacteur travaille à une puissance de 57 MW est de 1,2 10^{15} neutrons/cm²/seconde. Les neutrons sont ralentis dans un modérateur à circulation d'eau lourde, celle-ci présentant l'avantage d'une faible absorption. Par collision inélastique avec les noyaux de D_2O, ils perdent graduellement leur énergie et approchent de l'équilibre thermique avec le modérateur (ces neutrons sont alors dits thermalisés), la température de celui-ci détermine la longueur d'onde moyenne. Le flux obtenu en équilibre avec D_2O à 300 K est sensiblement Maxwellien et présente un pic à 1,2 Å (on rappelle que la longueur d'onde λ équivalente à un faisceau de neutrons provenant d'un milieu modérateur à la température T est $\lambda = h/(3m_n k_B T)^{1/2}$ où h désigne la constante de Planck et k_B la constante de Boltzmann).

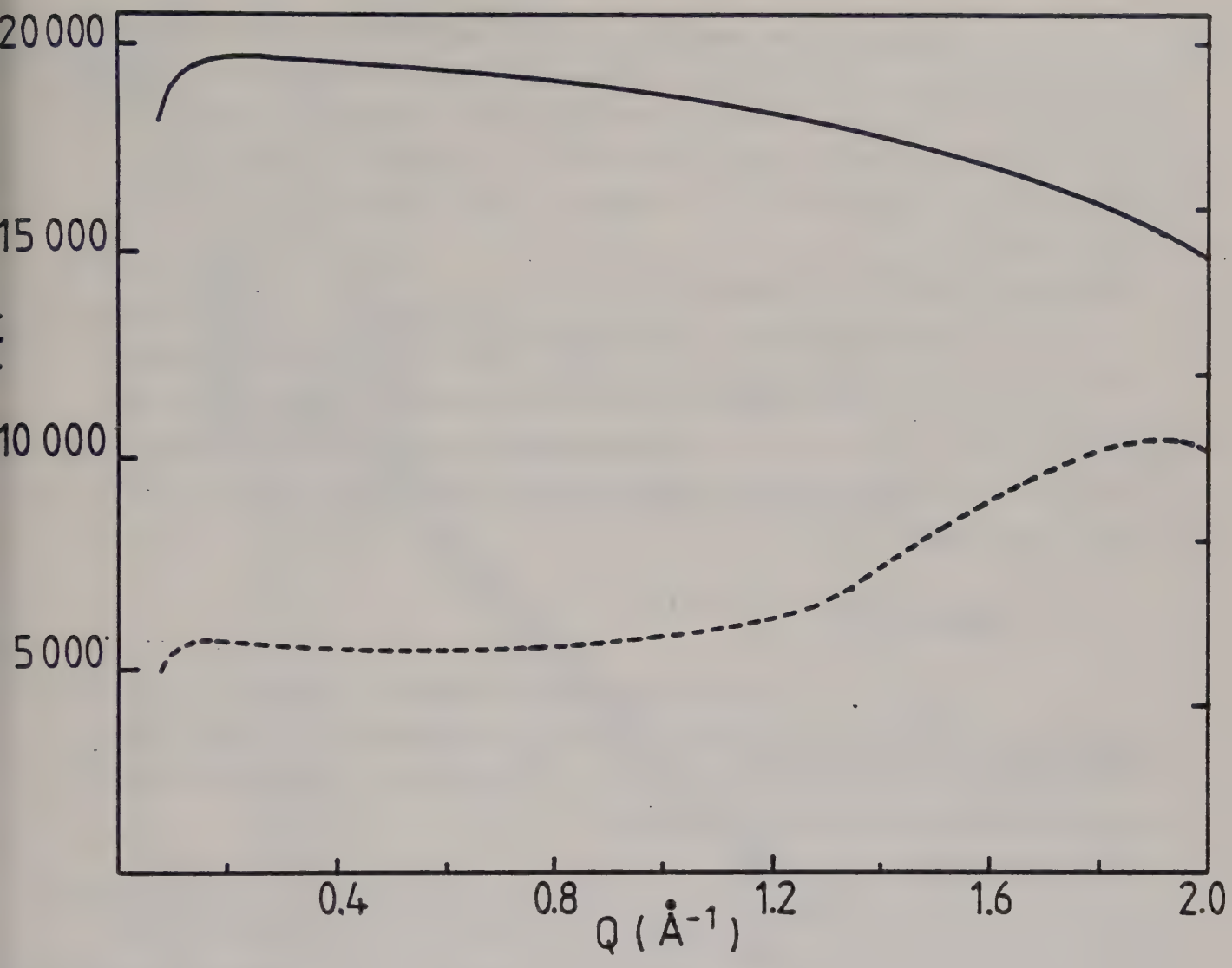


Figure 6 : Spectres de diffusion de neutrons par H_2O (courbe en trait plein) et par D_2O (courbe en traits pointillés).

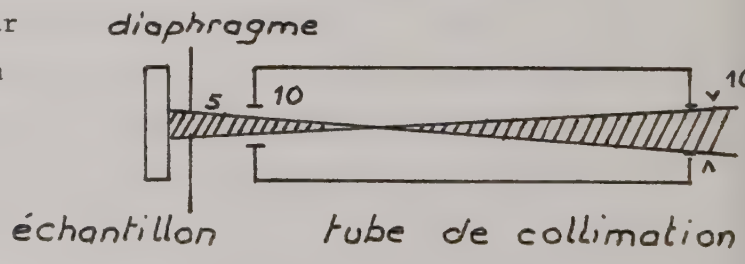
Pour certaines expériences, il est nécessaire d'élargir la gamme de longueur d'onde, pour obtenir des neutrons de longueur d'onde plus petite ou plus longue. Dans le premier cas, on introduit dans le modérateur une source chaude, dans le second une source froide. Seul ce deuxième cas nous importe (expériences sur l'appareil D17 par exemple), aussi ne décrirons nous brièvement que celui-ci.

Pour thermaliser les neutrons à une température plus faible, on utilise une source froide. Celle-ci est constituée par un récipient plongeant dans le modérateur. Dans ce récipient circule du deutérium liquide à une température de 20 K. Plusieurs canaux de sortie sont installés sur la source froide en particulier celui conduisant à l'appareil D17 permet d'obtenir des longueurs d'onde allant jusqu'à 15 Å.

2 - 2 - Appareil D1B

Sortant d'un guide "thermique" provenant du réacteur, les neutrons sont réfléchis par un monochromateur cristallin de graphite. On obtient ainsi un faisceau de longueur d'onde de 2,518 Å, les longueurs d'onde sous multiples étant éliminées par un filtre en graphite.

La collimation du faisceau est obtenue à l'aide de fentes placées avant l'échantillon. En général, on cherche à obtenir une collimation telle que la dimension du faisceau à l'entrée de l'échantillon ait à peu près la dimension d'une cellule du détecteur. En effet, prendre des ouvertures plus grandes que la dimension d'une cellule conduirait à une perte de résolution, tandis que des ouvertures plus petites n'apporteraient aucun gain en résolution, mais une perte en intensité. En pratique nous disposons de diaphragmes de 10 x 14 mm sur le tube de collimation, et plaçons juste avant l'échantillon un diaphragme carré de 5 mm de côté (une cellule de détecteur D1B fait 5 mm de largeur), en Cadmium (matériau exclusivement absorbant, ne donnant pas lieu à des réflexions sur les bords du diaphragme).



Le détecteur est un multidétecteur cylindrique de 1,5 m environ de rayon formé d'une rangée de 400 cellules en arc de cercle (détecteur en "banane") et rempli avec du BF_3. On a une ouverture de 80° (en 2θ) pour 400 cellules, soit 5 cellules par degré, et une hauteur utilisable de 100 mm.

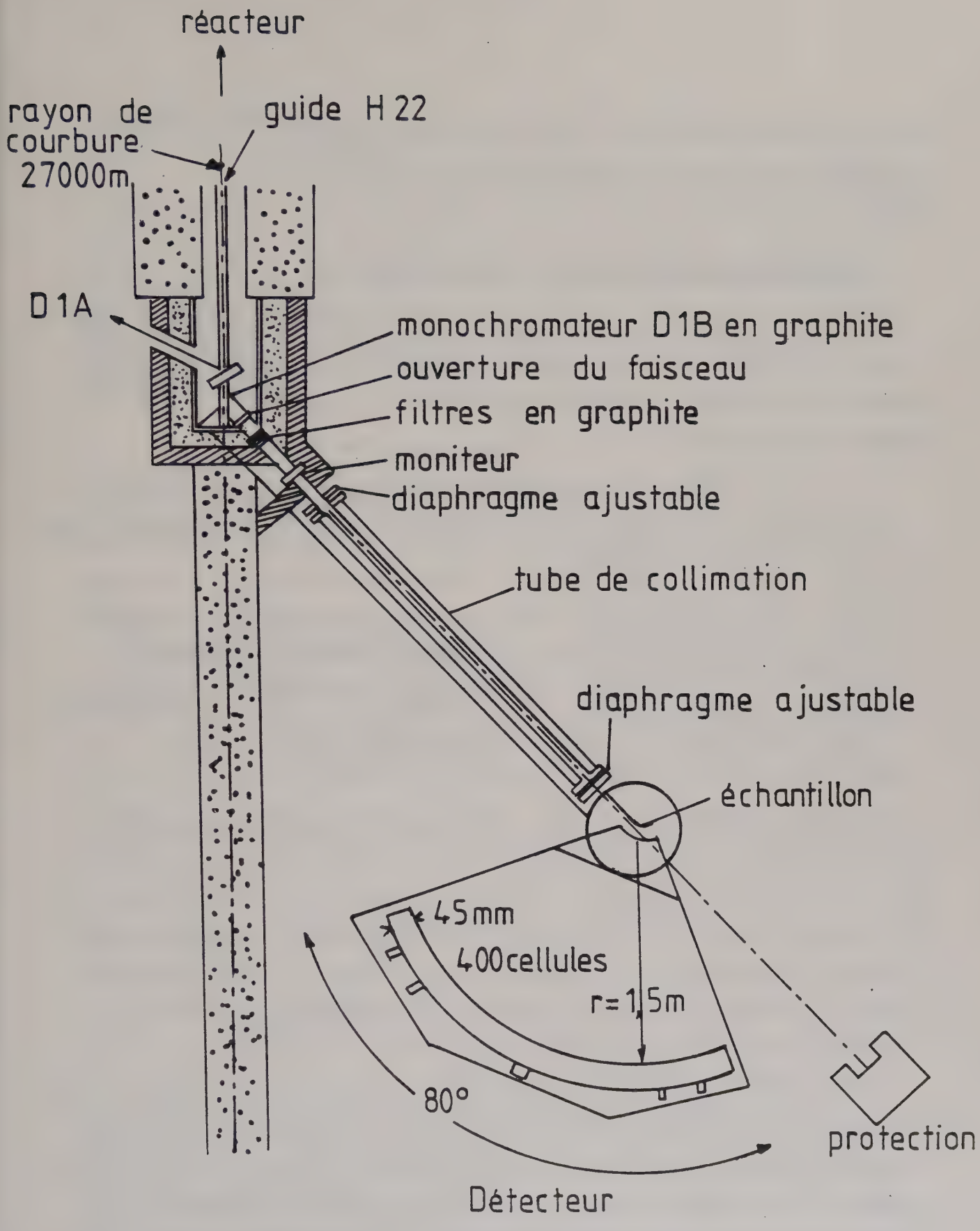


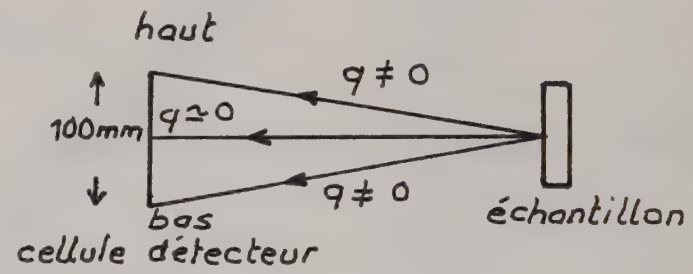
Figure 7 : Schéma général de l'appareil D1B de l'Institut Laüe Langevin (Grenoble)

Le fait d'avoir un détecteur banane, plutôt qu'un multidétecteur simplifie beaucoup l'électronique de détection, mais impose deux limitations à l'expérience :

(i) - Limitation aux petits angles : effet parapluie

Chaque cellule du détecteur a une hauteur de 100 mm. Une même cellule peut donc détecter des neutrons, diffusés par l'échantillon, correspondant à des vecteurs $\vec{q}$ de diffusion différents. Cet effet est surtout ennuyeux aux petits angles.

En effet, considérons des neutrons arrivant au milieu d'une cellule et qui ont des angles voisins de zero. Les neutrons qui frappent le haut ou le bas de cette cellule auront des q non nuls. La cellule les détectera et le comptage sera donc faussé. Ceci est d'autant plus sensible que la détection s'effectue à angles faibles.



En pratique, cela impose une limite inférieure vers $2\theta = 1°$

(ii) - Limitation aux grands angles : problème des échantillons orientés

Un échantillon orienté (volontairement ou non) peut conduire à des taches de diffraction se trouvant en dehors (au-dessus ou au-dessous) du détecteur, puisque celui-ci ne couvre qu'une tranche de l'espace réciproque. Ainsi, des taches de diffraction peuvent être perdues, et ce d'autant plus facilement qu'elles sont à des angles importants.

Malgré ces deux limitations, l'appareil D1B donne accès à une tranche de l'espace réciproque similaire à celle obtenue avec la chambre de Guinier aux R.X. L'avantage est de pouvoir obtenir en un seul spectre la région des petits angles (à partir de 0,06 $\mathring{A}^{-1}$) et celle des grands angles ($\vec{q}$ allant jusqu'à 1,3 $\mathring{A}^{-1}$). La résolution est bonne aux grands angles ($\frac{\Delta q}{q} \cong \frac{\Delta \lambda}{\lambda} < 1\ \%$) mais un peu critique aux petits angles, puisque $\frac{\Delta q}{q}$ est dominé par la collimation l'intervalle entre cellules et l'effet parapluie. Tous ces termes donnent une limite inférieure de $\Delta q = 5.10^{-2}\ \mathring{A}^{-1}$ (donc $\Delta q/q$ diverge pour q tendant vers zero) Cet appareil est néanmoins idéal pour la recherche de tous les anneaux de diffraction d'une mésophase d'un échantillon non orienté.

2 - 3 - Appareil D16

De la même manière que pour l'appareil D1B, un monochromateur de graphite pyrolitique sélectionne des neutrons provenant d'un guide du réacteur, de longueur d'onde 4,54 Å avec 2 % d'élargissement. Les longueurs d'onde sous-multiple sont éliminées par un filtre de Béryllium, empêchant tous neutrons de longueur d'onde inférieure à 3,95 Å de passer. La collimation du faisceau est également obtenue par une série de fentes placées avant l'échantillon.

Le détecteur D16 est un petit détecteur bidimensionnel (16 x 8 cm) comportant 64 x 16 = 1024 cellules. Ce détecteur est capable de couvrir un angle de 16° dans sa plus grande dimension. Par translations successives du détecteur, quatre gammes de q peuvent être accessibles. Aucun beam stop n'étant prévu à l'intérieur du détecteur, ce multicompteur tolère mal l'entrée du faisceau dans le caisson du détecteur. Ainsi le q minimum est assez élevé de l'ordre de 0,1 $Å^{-1}$. Une autre limitation apparaît aux grands angles : pour des expériences réalisées en "transmission" avec des cellules plates, on serait limité vers des angles de 20 à 30°. Ceci est plus contraignant que sur D1B, car la longueur d'onde est plus élevée. Par contre cet effet géométrique n'existe pas pour des expériences en réflexion sur des échantillons oriéntés. L'appareil D16 apparaît comme idéal pour l'étude de l'intensité relative des différents ordres de diffraction de la phase lamellaire. La bidimensionnalité du détecteur permet en effet d'obtenir des cartes des taches de diffusion dues aux échantillons, tandis que sa large gamme de $\vec{q}$ nous permet d'observer un grand nombre d'ordres de diffraction.

2 - 4 - Spectromètre D17

L'avantage principal de cet appareil est de pouvoir accéder à des expériences de diffusion de neutrons aux petits angles. En effet, à cause de la grande longueur d'onde (de 8 à 16 Å) des neutrons du guide venant de la source froide, le vecteur de diffusion $\vec{q}$ minimal est de l'ordre de 10^{-2} $Å^{-1}$. La gamme de $\vec{q}$ est assez grande puisque, avec déplacement du détecteur, nous pouvons atteindre 0,3 $Å^{-1}$. Cet appareil nous permet d'étudier des structures à longues périodes en particulier d'observer tout ce qui passe à q inférieur au 1er ordre de diffraction de la structure lamellaire (0,2 $Å^{-1}$) et de mesurer des rayons de giration de pelotes de polymère.

Les neutrons sont détectés par un multidétecteur rempli de BF_3 pouvant tourner de 0 à 90°. Il a 64 x 64 cm² d'aire et comporte 16 000 cellules de surface 5 mm² chacune, disposées sur une matrice plane. A basse résolution elles sont regroupeés 4 par 4. (en 4 K).

La longueur d'onde peut être variée entre 8 et 16 Å grâce à un sélecteur mécanique. Dans nos expériences, les longueurs d'onde choisies ont été de 10 Å (pour laquelle le flux de neutrons incident est maximum), de 11 et de 15 Å. Autour de chacune de ces valeurs, la distribution de longueur d'onde est triangulaire avec un $\frac{\Delta\lambda}{\lambda}$ de 10 %.

La résolution $\Delta\vec{q}$ est à grands angles, proportionnelle à $q\,\frac{\Delta\lambda}{\lambda}$. A petits angles, elle dépend de la collimation du faisceau incident (collimation obtenue par un système de fentes analogues à celles décrites pour les appareils D1B et D16). Ici $\Delta q \gtrsim 9\ 10^{-3}$ Å^{-1}.

La distance échantillon-détecteur peut être de 1,40 m ou de 2,80 m. Le choix de cette distance dépend des buts recherchés :

(i) - ou bien on cherche à abaisser la valeur minimale du vecteur de diffusion (q_{min}), pour mesurer par exemple des rayons de giration. Alors on place le détecteur à 2,80 mètres, on augmente la longueur d'onde λ et on serre la collimation. On perd par contre en flux, et sur la valeur maximale de q. De manière à obtenir un spectre complet, le détecteur doit être translaté et les domaines de q raccordés.

(ii) - ou bien on tolère une valeur minimale du vecteur de diffusion élevée, parce que de toutes façons des effets géométriques (en particulier en géométrie de réflexion, où on ne peut pas atteindre des angles inférieurs à 2,5° et ce, indépendamment de la longueur d'onde) ou des défauts de l'échantillon (bulles...) nous empêchent de sortir une information utile à très petits $\vec{q}$. Alors, dans ce cas et dans la mesure où on ne recherche pas des structures très fines (cf étude de la "bosse" vers $q \simeq 0{,}1$ Å^{-1} qui est large), on a intérêt à rapprocher le détecteur à 1,40 m pour couvrir d'un seul coup toute la gamme de q allant de $0{,}7\ 10^{-1}$ à $2{,}3\ 10^{-1}$ Å^{-1}, et pour augmenter le nombre de neutrons par cellule (qui est accru dans le rapport des angles solides, soit des carrés des distances, soit un facteur 4 : meilleure statistique de comptage dans un même intervalle de temps) à ouvrir un peu la collimation pour augmenter le flux (diamètre d'entrée

sur l'échantillon de 20 mm au lieu de 15 mm) et à choisir la longueur d'onde correspondant au flux maximum (10 Å).

3 - TRAITEMENT DES RESULTATS

Un spectre de diffusion brut, ne reflète pas la réalité. Celui-ci doit être corrigé de différents effets instrumentaux faussant la mesure, avant de pouvoir l'interpréter et l'exploiter. Nous donnons dans ce paragraphe, les principaux effets dont il faut tenir compte et les moyens de les corriger. Trois effets principaux se dégagent :

- efficacité du compteur, géométrie du détecteur : terme $\alpha(\vec{q})$ de correction
- transmission de l'échantillon : terme $T(\vec{q})$
- surface éclairée de l'échantillon par les neutrons (effet purement géométrique des expériences, indépendant de la longueur d'onde) : terme $\beta(\vec{q})$.

L'intensité diffusée réelle est donnée par :

$$I_{diffusée}(\vec{q}) = I_{mesurée}(\vec{q}) \cdot \frac{\alpha(\vec{q})}{T(\vec{q}) \cdot \beta(\vec{q})}$$

3 - 1 - Corrections dues à l'appareillage : $\alpha(\vec{q})$

Les cellules du détecteur n'ont pas toutes la même efficacité ni le même angle solide vu depuis l'échantillon (les détecteurs sont plans ou cylindriques et non sphériques). Pour corriger de ceci, on calcule les coefficients de correction $\alpha(\vec{q})$ en mesurant le taux de comptage pour un corps diffusant de manière isotrope. Il suffit de prendre un corps possédant une section efficace de diffusion incohérente importante et prédominant (sur le cohérent). Deux possibilités se présentent :

(i) - Utilisation du vanadium

Cela marche bien tant que l'on ne s'intéresse pas à des vecteurs de diffusion $\vec{q}$ trop petits, c'est-à-dire de l'ordre du défaut du

cristal de vanadium (joints de grain ...) : q inférieur ou de l'ordre de 10^{-1} $\mathring{A}^{-1}$, c'est-à-dire des distances typiques d'une cinquantaine à une centaine d'Angströms. Un tel corps pourra être utilisé pour normer les cellules du détecteur D1B (gammes allant de 0,06 à 1,3 $\mathring{A}^{-1}$) ou D16 (gammes allant de 0,1 à 1 $\mathring{A}^{-1}$).

(ii) - Utilisation de l'eau H_2O

Contrairement au vanadium qui est utilisé pour normer les cellules du détecteur aux grands angles, en ce qui concerne les petits angles, nous devons utiliser la diffusion par un échantillon d'eau, dont l'incohérent dû aux protons de la molécule fournit un spectre isotrope.

L'eau étant elle-même dans une cellule, il faut tenir compte de la diffusion par la cellule. Si bien qu'on normalisera les cellules du détecteur par un spectre tenant compte de la différence :

(diffusion de l'eau) - (diffusion de la cellule vide)

Cette normalisation est valable tant qu'on reste à des vecteurs de diffusion où n'apparaît pas la structure de l'eau, c'est-à-dire à des $\vec{q}$ pas trop élevés, ni des effets inélastiques (Figure 6).

Ainsi la renormalisation d'une cellule par rapport à l'eau, est justifiée pour une même expérience à q pas trop grand (< 0,7 $\mathring{A}^{-1}$) ; de plus, dès que l'on change de longueur d'onde incidente, la diffusion de l'eau reste toujours isotrope mais donne des spectres plats à des niveaux d'intensité différents. L'obtention de valeurs absolues d'intensité est alors plus délicate et des coefficients correctifs doivent être introduits.

Quoiqu'il en soit, pour une même expérience, la normation du détecteur par l'eau est valable aux petits angles. C'est ce qui est utilisé sur D17 (gammes de q de 10^{-2} à 0,4 $\mathring{A}^{-1}$) et sur D1B (au voisinage de q = 0,1 $\mathring{A}^{-1}$).

3 - 2 - Transmission de l'échantillon : $T(\vec{q})$

L'échantillon absorbe, ainsi que la cellule dans laquelle il se trouve.

(i) - Géométrie de transmission

Pour une expérience en géométrie de transmission, à petits angles, nous pouvons considérer que le chemin effectué par les neutrons est à peu près le même qu'un parcours transverse, c'est-à-dire perpendiculairement à l'échantillon. Si bien que la transmission de l'échantillon est mesurée en plaçant l'échantillon perpendiculairement au faisceau direct.

Cette approximation (discutée en détails à l'annexe 1) est vérifiée :

- pour des échantillons non orientés (1 mm d'épaisseur)
  car les angles de diffusion sont petits, puisqu'on n'observe de toutes façon que 3 ordres au maximum : $T(\vec{q}_1) = T(\vec{q}_2) = T(\vec{q}_3) = T(0)$

- pour des échantillons orientés (0,1 ou 0,2 mm d'épaisseur)
  car les épaisseurs traversées sont de toutes façons petites, et on ne s'intéresse qu'à des angles petits (q de l'ordre de 0,1 $\mathring{A}^{-1}$) = $T(\vec{q}) = T(0)$

(ii) - Géométrie de réflexion

Cette géométrie n'a été utilisée qu'avec des échantillons orientés de faible épaisseur (0,1 ou 0,2 mm). L'approximation ci-dessus, à savoir calculer la transmission de l'échantillon en plaçant celui-ci perpendiculairement au faisceau direct, n'est valable qu'aux grands angles. Par contre aux petits angles, le trajet parcouru par les neutrons peut être considérable et des diffusions multiples peuvent avoir lieu. Le calcul complet de $T(\vec{q})$ est traité à l'annexe.

3 - 3 - Corrections géométriques d'éclairement de l'échantillon : $\beta(\vec{q})$

- En géométrie de transmission, la surface vue par les neutrons est toujours la même pour tout le spectre ; elle ne dépend que du diaphragme d'ouverture. Ainsi $\beta(\vec{q})$ = cste = 1.

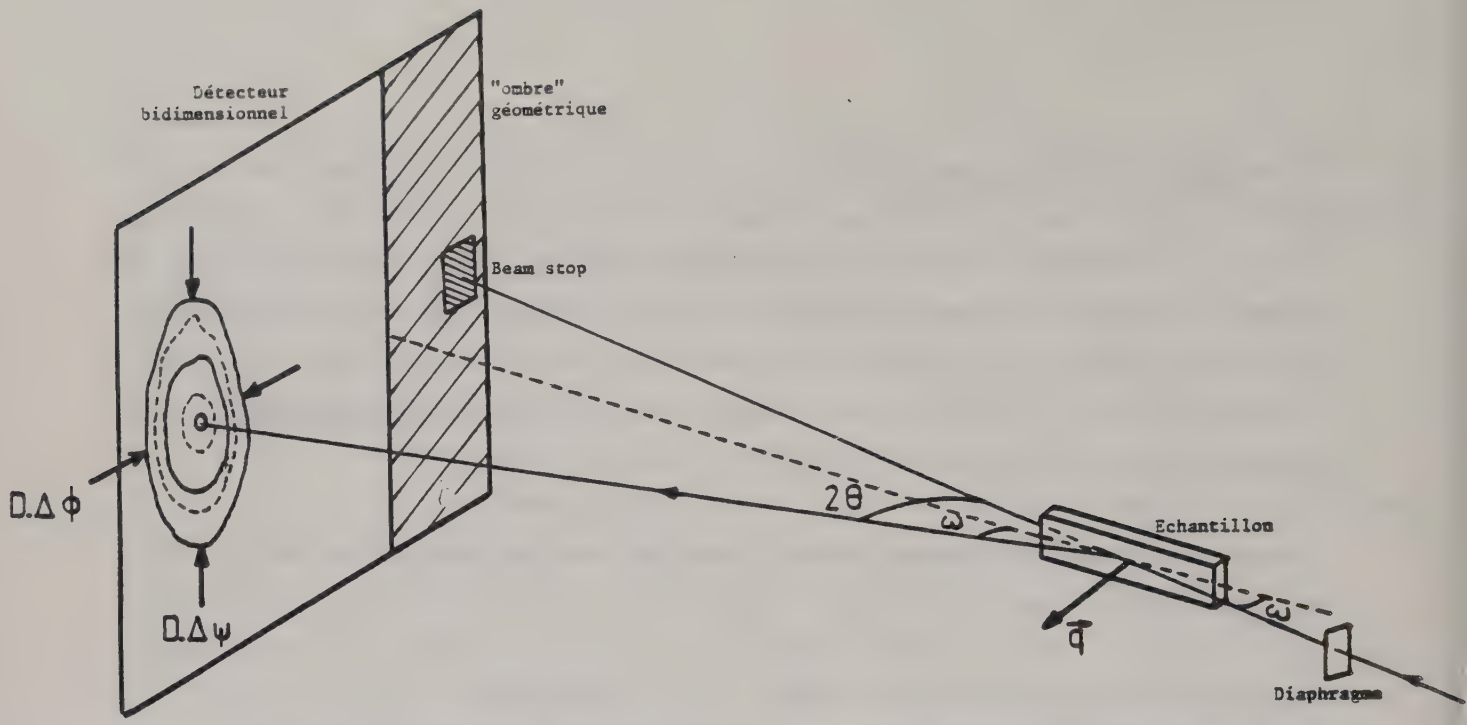


Figure 8a : Géométrie de réflexion : le faisceau incident de neutrons tombe sur les lamelles de la mésophase (orientées parallèlement aux fenêtres de la cellule) avec un angle d'incidence ω ; les neutrons diffusés sont regroupés autour de la direction 2θ = 2ω (par rapport au faisceau)

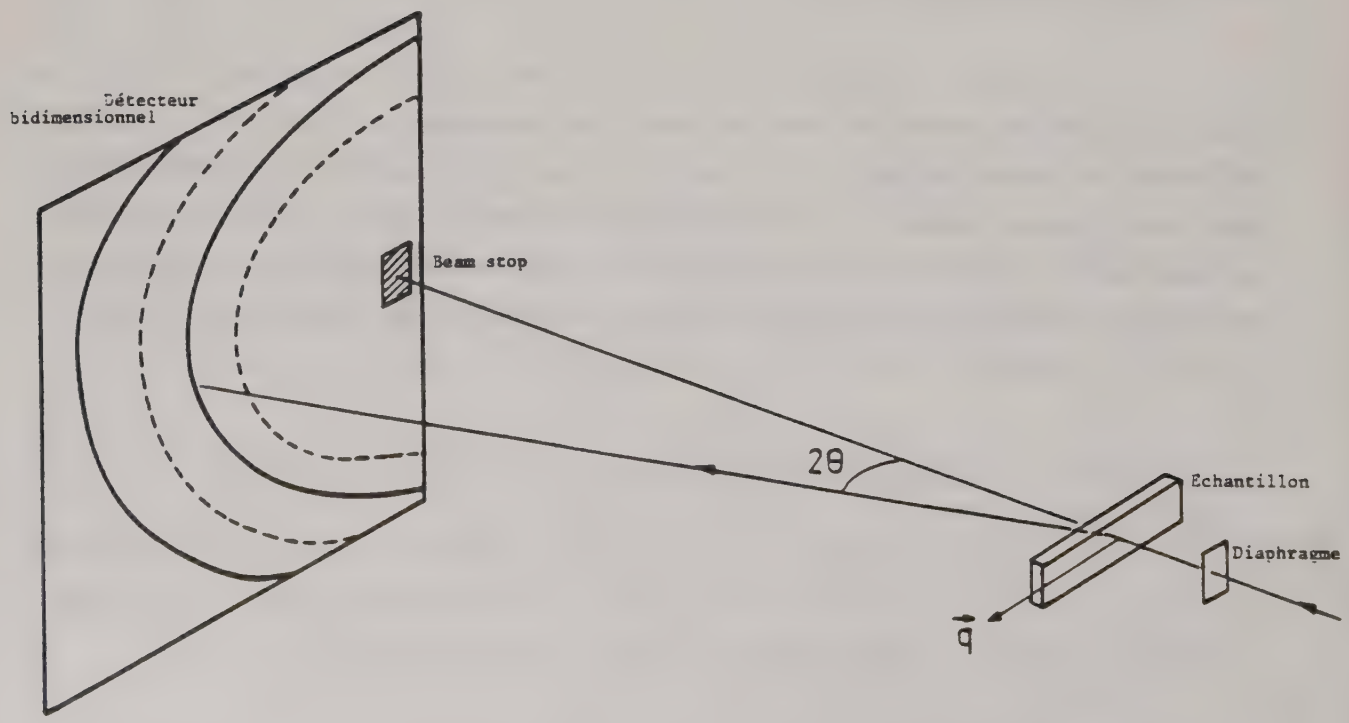


Figure 3b : Géométrie de transmission : les lamelles de la mésophase sont orientées dans un plan perpendiculaire à la direction du faisceau incident, et le détecteur regroupe les neutrons dont les vecteurs de diffusion sont paral-

- En géométrie de réflexion, pour un échantillon orienté, attendu que le faisceau de neutrons a une certaine extension géométrique, suivant les ordres de diffraction successifs, la surface de l'échantillon éclairée par les neutrons n'est pas toujours la même. Ceci est surtout vrai pour l'observation des deux premiers ordres. Nous avons vu, en effet, aux paragraphes traitant de la géométrie des expériences et de l'orientation des échantillons (chapitre 1, § 2 - 3) que la cellule et son support sont entourés d'un cache de cadmium, pour éviter toute diffusion parasite. Ce cache dépasse d'environ 0,5 mm de la cellule et ceci est suffisant pour provoquer de l'ombre sur la surface éclairée. C'est un effet purement géométrique, indépendant de la longueur d'onde utilisée (Figure 8).

Nous avons évalué géométriquement l'aire d'échantillon perdue, non éclairée par le faisceau de neutrons, lors de l'observation des premiers ordres. Le calcul est immédiat et les coefficients de correction sont rappelés dans le tableau :

Géométrie de transmission	$\beta(q)$	Constante = 1					
Géométrie de réflexion	ordre de diffraction	1	2	3	4	5	...
	$\beta(q)$	0,20	0,57	0,91	1	1	...

4 - CHOIX DU TEMOIN

4 - 1 - But recherché - Méthode générale

Au paragraphe précédent, nous avons vu comment tenir compte de l'efficacité du compteur, de sa géométrie (terme $\alpha(\vec{q})$), de la transmission de l'échantillon (terme $T(\vec{q})$) et de la surface de l'échantillon éclairée par les neutrons (terme $\beta(\vec{q})$). Nous obtenons donc une intensité diffusée :

$$S_{\text{diffusée}}(\vec{q}) = I_{\text{mesurée}}(\vec{q}) \cdot \frac{\alpha(\vec{q})}{T(\vec{q}) \cdot \beta(\vec{q})}$$

L'intensité diffusée se décompose en la somme d'une intensité cohérente $S^{coh}(\vec{q})$ et d'une intensité incohérente S^{incoh}. Nous cherchons à mesurer $S^{coh}(\vec{q})$ due uniquement à la structure de l'échantillon. Pour cela, il faut réaliser un "témoin" dont le spectre soustrait de manière adéquate à celui de l'échantillon donnera le terme recherché.

Dans le cas de solutions diluées, la soustraction d'un témoin est utile, parce que, puisqu'il y a beaucoup de solvant et peu de particules, la diffusion par celles-ci peut être faible par rapport à la diffusion cohérente et incohérente du solvant. Le témoin est en général le solvant.

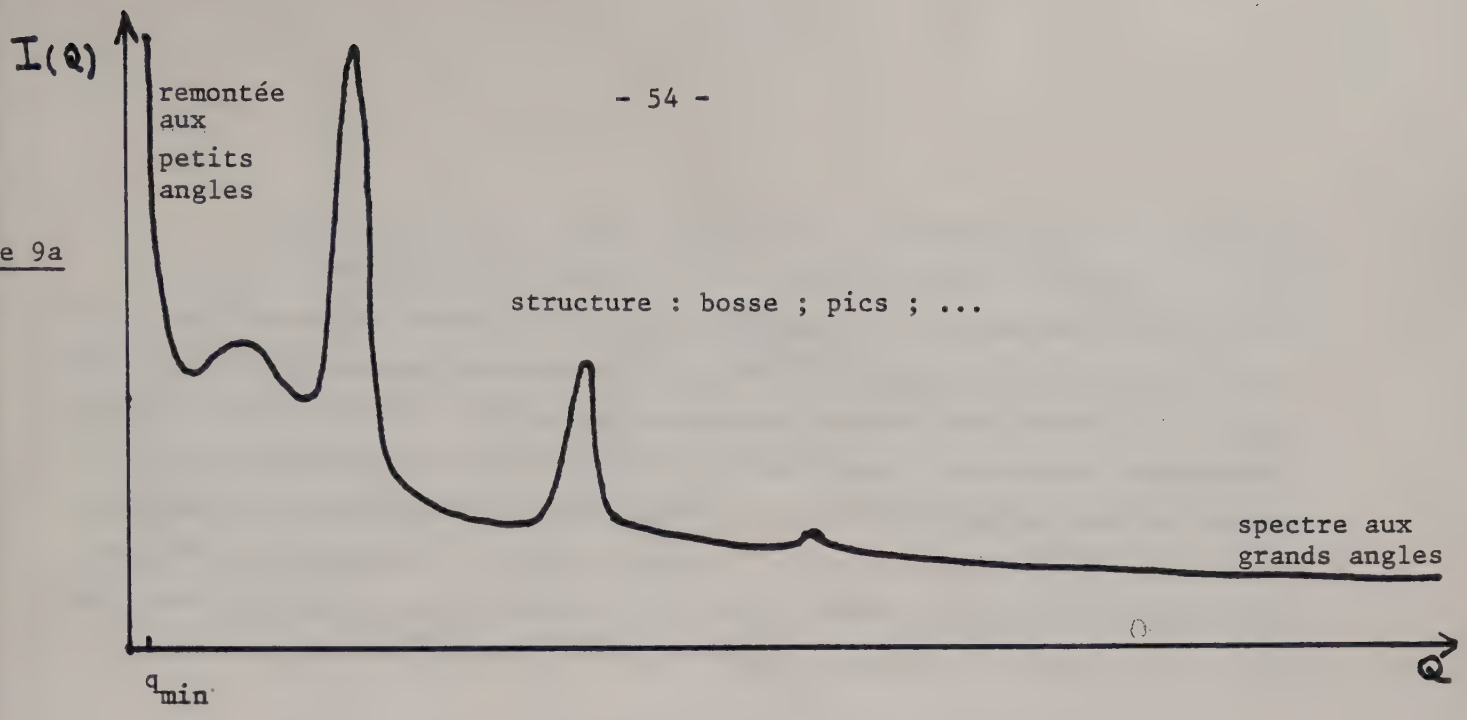
Ici, le système est concentré. Le témoin idéal serait constitué des mêmes molécules, mais sans la structure du système. Nous n'avons pas de tel témoin, aussi en général nous n'en n'avons pas soustrait. Cependant, certaines mesures nécessitent la soustraction d'un témoin (mesure de rayon de giration, ...), si bien que nous présentons dans ce premier paragraphe, la méthode idéale et les approximations faites.

La diffusion par des mésophases lyotropes ordonnées, peut être analysée comme étant due d'une part à la diffraction de Bragg (pics de diffraction), causée par la partie périodique de la structure et d'autre part à une diffusion en dehors des taches de Bragg. Cette dernière est due à la structure apériodique de la mésophase (macromolécules isolées, déformations localisées des lamelles, ...) mais aussi à des effets indépendants de la structure : fonds cohérent et incohérent, diffusion due à la texture de l'échantillon (défauts, bulles, ...), diffusion provenant d'autres objets (fenêtres, ...) ainsi que le bruit de fond provenant des ailes du faisceau direct dues aux défauts de collimation et à la diffusion de l'air.

Un spectre de diffusion neutronique par une mésophase ordonnée se présente donc sous la forme tracée à la figure 9a.

Pour éliminer les contributions qui ne sont pas dues à la structure de l'échantillon, il est utile de rechercher un témoin adéquat, dont la soustraction de son spectre à celui de l'échantillon permettra de remonter à la structure. Ainsi toute la discussion qui va suivre n'a un sens que si l'on ne va pas à des vecteurs de diffusion trop grands, c'est-à-dire tant que l'on ne regarde pas des distances de l'ordre des distances interatomiques (c'est

igure 9a



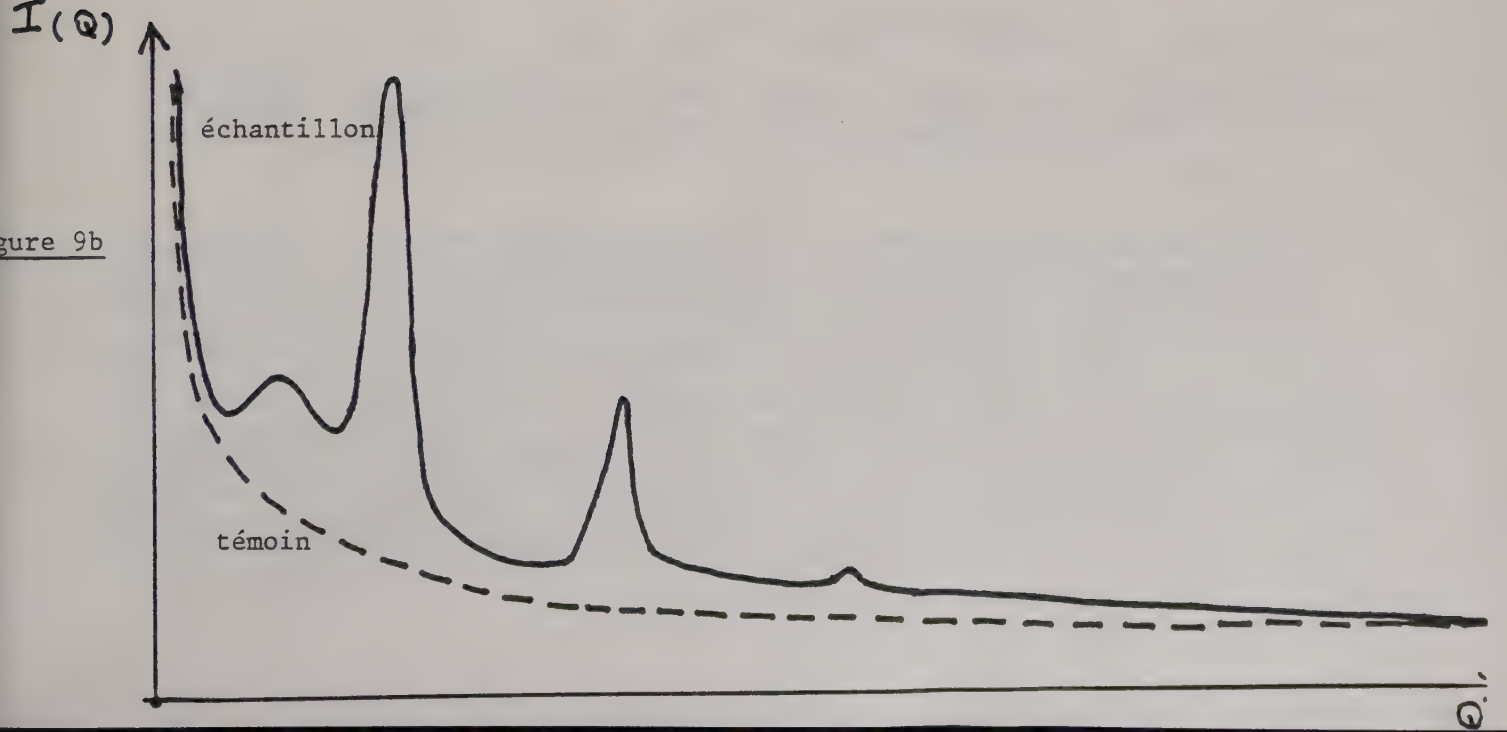
q_{min} : valeur minimale de vecteur de diffusion accessible, dépendant de l'appareil utilisé

remontée aux petits angles :
- due à la structure apériodique de l'échantillon (macromolécules isolées).
- due aux défauts de l'échantillon (bulles, défauts, ...)
- due aux ailes du faisceau direct (défauts de collimation ; diffusion de l'air, ...)

structure de l'échantillon :
- pics de diffraction dus à la structure périodique
- bosse, ... due à la structure apériodique (déformation des lamelles, etc...)

aux grands angles : spectre dont le niveau en intensité est assez plat, car l'échantillon est supposé ne pas posséder de structure à très petites distances. (Si l'échantillon est très protoné, pour $q > 0{,}7$ Å^{-1}, le niveau peut légèrement diminuer (diffusion inélastique : cf figure 6), sur lequel se superpose, en géométrie de transmission), la bande diffuse des chaînes paraffiniques de SDS

igure 9b



pourquoi en cristallographie la notion de témoin n'a pas de sens).

Un témoin idéal serait un échantillon dont le spectre ne comporterait aucune diffusion due à la structure périodique ou apériodique, mais garderait le reste de la diffusion inchangée (Figure 9b). Ce but peut être approché en annulant le contraste entre tous les composants de la mésophase, tout en gardant le même nombre total d'atomes d'hydrogène (la diffusion incohérente est essentiellement due aux protons) et la même densité de longueur de diffusion cohérente moyenne. Ceci revient à dire que le spectre du témoin doit être plat et que son intensité à grands $\vec{q}$ égale celle de l'échantillon (Figure 9b).

De manière plus explicite :

$$I_{\text{témoin}} = I^{\text{coh}}_{\text{défauts}_1}(\vec{q}) + I^{\text{coh}}_{\text{structure}_1}(\vec{q}) + I^{\text{incoh}}_1$$

($I^{\text{coh}}_{\text{défauts}_1}$: dus à la texture du témoin, aux fenêtres, aux "ailes" de la collimation du faisceau incident)

$$I_{\text{échantillon}} = I^{\text{coh}}_{\text{défauts}_2}(\vec{q}) + I^{\text{coh}}_{\text{structure}_2}(\vec{q}) + I^{\text{incoh}}_2$$

($I^{\text{coh}}_{\text{défauts}_2}$: dus à la texture de l'échantillon, etc...)

Les hypothèses faites sont :

(i) - On suppose que $I^{\text{coh}}_{\text{défauts}_1}(\vec{q})$ et $I^{\text{coh}}_{\text{défauts}_2}(\vec{q})$ n'existent qu'à très petits $\vec{q}$

. $I^{\text{coh}}_{\text{défauts}_1}(\vec{q})$ et $I^{\text{coh}}_{\text{défauts}_2}(\vec{q})$ sont des termes grands à très petits $\vec{q}$: en effet, ils correspondent à la diffusion par les défauts de texture de l'échantillon, et par les défauts des fenêtres, ainsi qu'aux "ailes" de la collimation du faisceau incident. Tous ces défauts donnent des contributions qui décroissent très rapidement lorsqu'on s'éloigne du faisceau incident ; sur nos témoins ceci a lieu entre q = 0,01 et 0,03 Å^{-1}. Au-delà les témoins sont plats ; ces contributions peuvent donc être négligées pour $q > 0{,}03\ \text{Å}^{-1}$.

. Les textures d'un échantillon à l'autre variant, (bulles...) ainsi que les défauts des fenêtres des cellules, ... nous ne pouvons pas considérer que strictement $I^{coh}_{défauts_1}$ et $I^{coh}_{défauts_2}$ sont égaux pour $q \leqslant 0{,}03\ \mathring{A}^{-1}$. Néanmoins, nous avons comparé divers témoins et nous nous sommes aperçus que cela n'était pas critique dans nos mesures, en particulier pour l'évaluation de rayon de giration de pelotes de polymères.

(ii) - On suppose $I_1^{incoh} = I_2^{incoh}$

On s'arrange donc pour réaliser un témoin comportant le même nombre d'atomes d'hydrogène que l'échantillon (ce sont surtout les protons qui contribuent à la diffusion incohérente).

D'après cette procédure, on pourrait espérer par une soustraction du témoin obtenir $I_{éch} - I_{témoin} = I^{coh}_{structure_2}(\vec{q}) - I^{coh}_{structure_1}(\vec{q})$
En fait deux complications supplémentaires interdisent d'utiliser cette procédure de manière absolue :

- Les volumes d'échantillon et de témoin éclairés par le faisceau de neutrons ne sont pas connus exactement (bulles)
- Les mésophases donnent aussi un fond cohérent plat qui s'ajoute aux termes décrits ci-dessus.

4 - 2 - Témoins utilisés

Il est tout à fait illusoire et inutile de chercher un témoin idéal, dont le spectre ne comporterait aucune diffusion due à la structure périodique ou apériodique, c'est-à-dire tel que $I^{coh}_{structure_1}(\vec{q}) = 0$.

De plus, pour pallier les deux complications supplémentaires expliquées à la fin du paragraphe précédent, nous avons dû nous résoudre à utiliser une méthode empirique, qui consiste à multiplier l'intensité du témoin par un facteur qui amène son niveau plat à la même valeur que celui de l'échantillon aux grandes valeurs de q. Cette méthode permet de soustraire approximativement les contributions indépendantes de q ; elle n'est acceptable que si les résultats dépendent peu des coefficients multiplicateurs utilisés, ce que nous avons vérifié.

En conclusion, nous n'avons généralement jamais soustrait de témoin. Ceci n'est pas génant au niveau des taches de Bragg. En ce qui concerne la diffusion en dehors des taches de Bragg, au niveau de la "bosse", nous n'avons non plus, pas soustrait de témoin : nous avons seulement soustrait l'incohérent. Par contre, pour la mesure du rayon de giration du polymère, nous avons soustrait un témoin, parce qu'il y a de la diffusion cohérente entre les taches de Bragg, même dans les mésophases sans polymère, et il faut soustraire cette diffusion. Nous avons utilisé alors, la méthode décrite précédemment. Nous indiquons donc pour ce seul type de mesures, avec des échantillons de contraste D/H/D, le choix du témoin utilisé :

Echantillon de contraste D/H/D

Nous cherchons avec un tel contraste à mesurer l'effet du polymère (nous rappelons que nous n'avons pas de PEO_d). L'idéal aurait été de réaliser un échantillon qui annule tout à fait le contraste du savon et celui de l'eau. Pour cela, il aurait fallu réaliser un mélange de SDS_d + SDS_p ; mais alors il n'est pas tout à fait correct de dire que ρ_{SDS} est uniforme sur la lamelle, car il y a les têtes polaires et les méthyls CD_3 qui ont un volume plus grand. De plus, il y a des problèmes de ségrégation de SDS_p avec SDS_d. Les chances auraient été meilleures avec SDS_p et un mélange de H_2O et D_2O dont la densité de longueur de diffusion égale celle du savon SDS_p (les CH_3 et les têtes polaires ont des densités de longueur de diffusion assez proches de ce mélange : l'échantillon H/H/18%D+82%H est assez plat en première approximation). Mais alors, il faudrait utiliser un polymère deutéré.

Le coût en temps de faisceau de cette étude (il faudrait tester divers mélanges et choisir celui donnant la diffusion cohérente la plus faible) et l'absence de polymère deutéré nous ont fait abandonner provisoirement cette voie.

Ainsi pour un échantillon de contraste D/H/D, le témoin utilisé a été un mélange de SDS_d et D_2O. Le spectre de diffusion d'un tel échantillon n'est pas plat puisque nous observons des ordres de diffraction assez importants. Néanmoins nous avons vérifié que le choix de témoin n'était pas critique dans l'évaluation de nos mesures. En particulier (cf au chapitre 3 le paragraphe 5 - 3 - 1), les valeurs des rayons de giration des macromolécules de PEO obtenues à partir de mésophases de contraste D/H/D ont été trouvées à peu près insensibles aux coefficients utilisés pour la soustraction de témoin.

PARTIE C - RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE

1 - GENERALITES

Une mésophase lyotrope du fait de la géométrie des interfaces savon/eau conduit à une anisotropie moyenne des orientations des molécules d'eau et de savon SDS. La formulation mathématique appropriée pour ces problèmes d'orientations est celle des harmoniques sphériques.

La résonance magnétique nucléaire des molécules de D_2O ou de savon SDS deutéré, dans un milieu anisotrope, montre un spectre où les niveaux Zeeman sont modifiés par des effets quadrupolaires. Ces effets traduisent l'interaction entre les gradients de champ électrique existant aux sites des noyaux de deutérium (dûs principalement aux liaisons O—D ou C—D) et le moment quadrupolaire électrique du noyau de deutérium. Dans le cas de ces interactions, ce sont les harmoniques sphériques d'ordre 2 qui sont pertinentes. On peut donc utiliser pour décrire les distributions d'orientation des molécules, un paramètre d'ordre orientationnel $S = P_2(\theta) = \frac{1}{2}(3\cos^2\theta - 1)$.

La grandeur de ces effets quadrupolaires (qui se traduit par une séparation de raies) traduit donc une anisotropie moyenne des orientations des molécules, dépendant de la géométrie des interfaces eau/savon. Malheureusement, on ne peut pas déduire cette géométrie à partir de la seule mesure des séparations de raies de D_2O ou de SDS deutéré. On peut néanmoins utiliser ces séparations pour différencier qualitativem ent les différentes phases, et aussi pour étudier des variations à l'intérieur d'une phase (c'est-à-dire à forme d'interfaces constantes) : paramètre d'ordre du savon, ...

2 - RESONANCE MAGNETIQUE DU DEUTERON

En général, dans une molécule d'eau D_2O, les gradients de champ électrique ont pour origine l'environnement électronique dû à la liaison interne oxygène deutérium (sans oublier une possible liaison hydrogène externe). De même, pour les groupements CD_2 et CD_3 d'une molécule SDS, l'interaction quadrupolaire a lieu essentiellement avec le nuage électronique de la liaison C—D

temps (seconde)

10^3	temps de retournement (Flip-Flop) de molécules de SDS dans une bicouche (≅ 100 heures pour des molécules dans une vésicule).
1 seconde	
t_{diff}	temps de diffusion de molécules d'eau sur 1 µm (taille de cristallites observés au microscope
10^{-3}	
$5\ 10^{-4}$	
	Fréquences $\Delta\nu$ caractéristiques des interactions quadrupolaires observées
$3\ 10^{-5}$	
10^{-8}	temps de diffusion sur une interface courbée pour une molécule de SDS (temps pour qu'elle tourne globalement de 1 radian).
10^{-9}	temps moyen séparant deux conformations d'une même molécule de SDS.
10^{-10}	
$t_{échange}$	temps d'échange eau adsorbée/eau libre
10^{-11}	temps séparant deux sauts élémentaires d'une molécule d'eau entre sites d'hydratation.
10^{-12}	rotations de liaisons.

Tableau 5 : temps caractéristiques des mouvements moléculaires comparés aux temps d'observation (échelle logarithmique)

L'observation des spectres montre immédiatement que $t_{diff} >> \frac{1}{\Delta\nu}$ sinon on verrait seulement une raie isotrope et $t_{échange} << \frac{1}{\Delta\nu}$ sinon on verrait toujours une raie isotrope au milieu du spectre.

(gradient de champ suivant cette liaison).

Avec le champ magnétique utilisé (≅ 20 KGauss), le couplage quadrupolaire apparaît comme faible devant l'énergie Zeeman nucléaire. Un traitement de perturbation au premier ordre <11> montre alors que la raie de résonance Zeeman pure, se sépare en deux composantes disposées symétriquement par rapport à l'emplacement de la raie originelle. Dans le cas d'un gradient à symétrie axiale statique, la distance $\Delta\nu$ séparant ces deux raies est :

$$\Delta\nu = \nu_Q \, (3\cos^2\Theta - 1) \text{ avec } \nu_Q = \frac{3e^2qQ}{4h}$$

où eq caractérise le gradient de champ électrique et eQ, le moment quadrupolaire électrique nucléaire. L'angle Θ est celui formé entre l'axe du gradient de champ électrique et le champ magnétique $\vec{H}_0$ extérieur appliqué. La valeur de ν_Q est de l'ordre de 200 kHz pour une molécule D_2O rigide liée par liaison hydrogène et de 167 KHz pour une liaison C—D statique.

3 - FORME DES SPECTRES

En réalité, chaque molécule est en mouvement et $3\cos^2\Theta(t) - 1$ est une fonction du temps.

Par exemple, dans une mésophase, les molécules de D_2O sont tantôt libres, tantôt adsorbées sur les surfaces des têtes polaires de savon (les molécules de savon étant ionisées, les interactions électriques auxquelles les molécules d'eau sont soumises peuvent avoir une double origine : soit des liaisons hydrogène soit des interactions de solvatation avec les ions Na^+). Ces liaisons ont une durée de vie avoisinant 10^{-11} seconde.

De même une liaison Carbone-Deutérium d'un groupe CD_2 ou CD_3 est très mobile autour de la liaison carbone-carbone voisine, se réorientant constamment, rendant les deutériums du même groupement CD_2 ou CD_3 équivalents.

Le tableau 5 ci-contre donne la hiérarchie des temps concernés. Dans cette hiérarchie, certains mouvements sont beaucoup plus rapides que les fréquences quadrupolaires mises en jeu, d'autres beaucoup plus lents. La distribution résultante pour les niveaux d'énergie de noyaux correspond à une moyenne

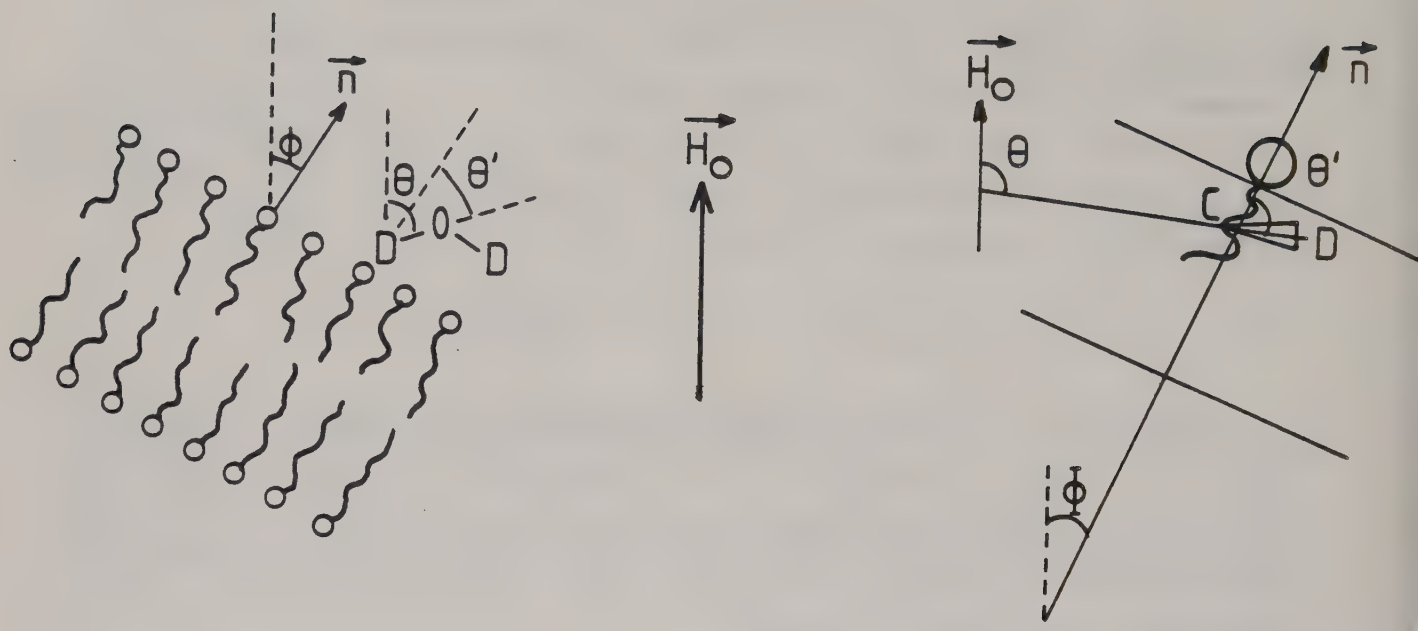


Figure 10

temporelle sur les mouvements rapides, suivie d'une somme sur tous les états séparés par des temps lents <11>.

Ainsi, puisque $\frac{1}{\Delta\nu}$ est très supérieur aux temps de mouvements à symétrie uniaxiale autour de $\vec{n}$ (Tableau 5) et aux temps d'échange dans la lamelle nous pouvons décomposer $<3\cos^2\Theta_{(t)} - 1>$ en un terme qui traduira la moyenne sur tous les mouvements dans un cristallite et un terme qui exprimera l'orientation de cet agrégat par rapport au champ magnétique $\vec{H}_0$ extérieur :

$$\Delta\nu = \nu_Q < \frac{3\cos^2\Theta'(t) - 1}{2} >_{temps} (3\cos^2\phi - 1)$$

où Θ' (resp. ϕ) sont les angles faits par l'axe de symétrie $\vec{n}$ avec respectivement la liaison O—D (ou C—D) et le champ magnétique $\vec{H}_0$ (Figure 10).

- La valeur du doublet de séparation $\Delta\nu$ ci-dessus concerne les molécules appartenant à un cristallite ou à un échantillon d'orientation uniforme définie par ϕ.
- Pour un échantillon non orienté, c'est-à-dire pour une poudre de cristallites, une distribution de doublets correspond à la distribution des angles ϕ. Pour une répartition isotrope des orientations, cette distribution a des pics à $\phi = \pm \frac{\pi}{2}$ (correspondant à des orientations normales au champ appliqué). Un spectre de poudre est ainsi observé dont les pics sont séparés de :

$$\Delta\nu = \frac{\nu_Q}{2} < \frac{3\cos^2\Theta'(t) - 1}{2} >$$

- Enfin, pour une phase isotrope, c'est-à-dire où les mouvements des molécules sont isotropes sur des temps très courts par rapport à $1/\nu_Q$, la moyenne temporelle $<3\cos^2\Theta'(t) - 1>$ est nulle, et le spectre se compose d'une seule raie.

4 - RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE SUR LE DEUTERIUM POUR L'ETUDE DU SOLVANT D_2O ET DU SAVON SDS

4 - 1 - Résonance magnétique nucléaire sur D_2O dans une mésophase

Le terme $<3\cos^2\Theta'(t) - 1>_{temps}$ peut être davantage explicité. En effet, ce terme est nul pendant la période où la molécule D_2O est libre, tandis que $<3\cos^2\Theta'(t) - 1>_{temps}$ dépend de la forme de l'interface savon/eau durant les 10^{-11} secondes pendant lesquelles la molécule D_2O diffuse

à sa surface. Nous pouvons tenir compte de la proportion des molécules d'eau qui sont adsorbées par rapport à celles qui sont libres. Nous mesurons en réalité un dédoublement de raies dont l'espacement pour un cristallite se met sous la forme :

$$\Delta\nu = \nu_Q \frac{n_{adsorbées}}{n_{adsorbées} + n_{libres}} \left\langle \frac{3\cos^2\Theta'(t) - 1}{2} \right\rangle_{temps} (3\cos^2\phi - 1)$$

où $n_{adsorbées}$ (resp. n_{libres}) désigne le nombre de molécules d'eau adsorbées (resp.libres) pendant la mesure, les angles Θ' et ϕ étant toujours les angles faits par l'axe de symétrie $\vec{n}$ avec respectivement la liaison O–D de la molécule d'eau adsorbée et le champ magnétique $\vec{H}_0$.

4 - 2 - Résonance magnétique nucléaire sur SDS deutéré

Chaque deutérium du même groupement $-CD_2$ ou $-CD_3$ joue un rôle équivalent, et contribue de la même manière au dédoublement de raie pour son groupe. Ainsi, une séparation quadrupolaire effective $\nu_Q \left\langle \frac{3\cos^2\Theta'(t) - 1}{2} \right\rangle_{temps}$ est mesurée et $\left\langle \frac{3\cos^2\Theta'(t) - 1}{2} \right\rangle_{temps}$ peut être défini comme le paramètre d'ordre du groupe CD_2 (resp. CD_3) relativement à l'axe de symétrie.

Ainsi, chaque groupement $-CD_2$ ou $-CD_3$ le long de la chaine de SDS donnera un doublet de raies caractéristique, dont l'espacement est, pour les molécules d'un même cristallite :

$$\Delta\nu = \nu_Q \, S_{\substack{CD_2 \\ \text{ou } CD_3}} \cdot (3\cos^2\phi - 1)$$

où S_{CD_2} (resp. CD_3) définit le paramètre d'ordre du groupe $-CD_2$ (resp. $-CD_3$) et ϕ l'angle relatif à l'orientation du cristallite avec le champ magnétique extérieur $\vec{H}_0$.

Remarque : En réalité d'autres mouvements moléculaires doivent être considérés : diffusion translationnelle, flip-flop dans la bicouche, échange entre bicouches. Ces deux derniers échanges sont trop peu fréquents pour affecter les spectres RMN (mêmes rapides ces mouvements n'affectent pas nécessairement la valeur de la moyenne temporelle, puisqu'une molécule qui se retourne très vite d'un état $\Theta' = 0$ à un état $\Theta' = 180°$ aura un paramètre d'ordre égal à 1).

Par contre une diffusion translationnelle (coefficient de diffusion de l'ordre de 10^{-6} cm²/s) peut diminuer le paramètre d'ordre si l'interface SDS/eau est courbée. Ainsi la courbure de l'interface dans les phases H_α (cylindre) diminue d'environ de moitié la valeur du paramètre d'ordre mesuré pour des phases L_α où l'interface est plan <12>.

5 - CONDITIONS D'OBSERVATION DES SPECTRES - CHOIX DES PARAMETRES

La mesure du paramètre d'ordre des chaines du savon SDS conduit à l'obtention de spectres larges en fréquence. Les distances entre raies d'un même dédoublement sont typiquement de l'ordre de 10^4 Hz. Il faut donc obtenir à la fois un spectre large (≅ 30 KHz) et contenant beaucoup de raies. Ces deux motivations imposent plusieurs conditions à l'appareillage.

- Bon rapport signal/bruit

Deux méthodes peuvent être envisagées suivant que l'on balaye la fréquence ou le champ magnétique $\vec{H}_0$:

(i) - méthode continue : le champ perturbateur $H_1 \exp i\omega_1 t$ est maintenu en permanence, mais le champ statique H_0 provoquant l'effet Zeeman pur est balayé en fréquence (H_0 de fréquence ω_0 est balayé autour de ω_1). L'absorption par le système donne directement la forme de raie. Le désavantage majeur de cette méthode réside en un temps d'accumulation de spectre long, et ce d'autant plus qu'il y a plus de raies à observer.

(ii) - méthode pulsée : le champ perturbateur $H_1 \exp i\omega_1 t$ est appliqué sous forme de pulses durant un temps $\tau = \frac{\pi}{2} \frac{1}{\gamma H_1}$ (pulse "$\frac{\pi}{2}$" de manière à avoir une aimantation transversale maximale), créant une situation hors équilibre. La relaxation libre des spins des noyaux est alors observée. Les composantes de ce signal en phase et hors de phase avec l'excitation, sont ensuite transformées par un calcul de Transformée de Fourier en un spectre de dispersion et d'absorption. C'est ce que réalise le spectromètre CXP 100 BRUKER que nous avons utilisé (pouvant délivrer des fréquences jusqu'à 95 MHz).

- Largeur de spectre

Observer des raies éloignées (d'espacement quadrupolaire de 20 à 30 KHz) signifie que le signal temporel enregistré doit comporter des composantes rapides. Il faut que le temps d'éblouissement de l'appareillage soit aussi faible que possible et que le signal en temps soit peu perturbé sur les premiers points d'échantillonnage. Ces conditions sont un peu à la limite des performances de l'appareil. Pourtant nous avons amélioré de façon substantielle l'enregistrement des spectres de deux manières :

- la fréquence d'échantillonnage des points (DW = dwell-time) a été choisie la plus élevée possible, supérieure à la composante la plus rapide du signal

- des résonances parasites à larges oscillations se superposaient au spectre : des oscillations magnéto-acoustiques par exemple, et augmentaient le temps mort de l'appareil. Pour réduire celui-ci, de nouvelles bobines de résonance ont été construites en utilisant des fils de très faible diamètre et noyés dans un matériau à fortes pertes acoustiques.

- Résolution

Les raies observées pour des groupements CD_2 voisins de la tête de chaîne de la molécule SDS sont très proches. Il faut séparer ces paquets de raies. En choisissant un temps d'acquisition plus long, nous obtenons un nombre plus grand de battements de modulation du signal donc une meilleure résolution. Toute la discussion précédente est résumée dans la figure 11.

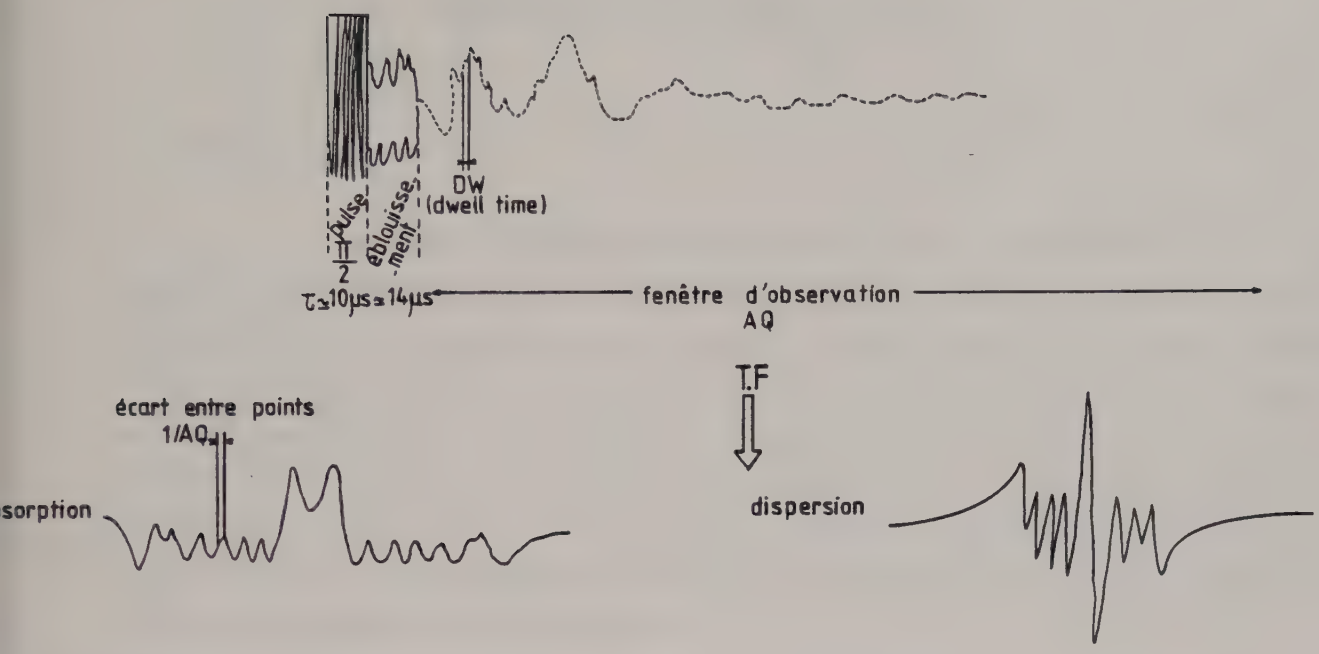


Figure 11 : Paramètres d'observation d'un spectre RMN
(exemple : précession libre de l'échantillon...)

DW donne le temps d'échantillonnage ; pour un signal large en fréquence, (SW = 1/2 DW) Il faut prendre DW petit.

AQ donne la résolution (résolution en fréquence donnée par 1/AQ) ; pour une bonne résolution, il faut prendre AQ grand.

Une fois choisis les paramètres DW et AQ, alors le nombre de points est donné par $\frac{AQ}{DW}$.

Remarque : Les relations DW = 1/2 SW et résolution en fréquence = 1/AQ, c'est-à-dire l'écart entre points dans un spectre viennent de théorèmes sur l'échantillonnage en théorie de l'information (Shannon) <13>.

PARTIE D - MICROSCOPE POLARISANT

1 - GENERALITES

Les phases anisotropes sont douées d'une biréfringence, qui nous permet de les identifier au microscope polarisant. Placé entre lame et lamelle, l'échantillon donne une image de sa texture. Cette texture reflète une organisation à une échelle spatiale bien plus grande que la structure de la mésophase, mais les propriétés de symétrie de la structure imposent des conditions à la texture. Cela permet, dans certains cas, d'identifier les structures à partir des textures ; comme nous allons le voir, certains défauts, par exemple des croix ne peuvent être produites que par des structures en couches, ce qui permet d'identifier les phases lamellaires.

La méthode, bien qu'empirique, s'avère très utile, car commode et rapide, pour vérifier la bonne conformité des échantillons utilisés dans deux cas essentiels : échantillons dans le bon domaine de phase et bonne orientation des échantillons.

Ce court chapitre est destiné uniquement à présenter les traits généraux caractéristiques des textures étudiées. L'échantillon est placé entre lame et lamelle ou dans une cellule mince (0,1 ou 0,2 mm d'épaisseur) parallépipédique. Le tout est placé sur une platine chauffante assurant une bonne homogénéité en température. Le microscope est de marque LEITZ, muni d'un polariseur et d'un analyseur que nous croisons.

2 - TEXTURES

La symétrie de la structure d'une mésophase conduit à une texture observée au microscope optique. Généralement une texture est caractérisée par les défauts de la structure. Nous donnons dans ce qui suit, l'exemple des défauts rencontrés dans la structure lamellaire, car ils sont bien connus.

Entre lame et lamelle, ou dans des cellules minces d'épaisseur 0,1 mm, les échantillons sont bien orientés (ch. 1, § 2-3), c'est-à-dire que

la structure lamellaire s'organise avec ses plans en couches parallèles aux surfaces de la préparation. Dans ce cas, l'axe optique est parallèle aux faisceaux lumineux et la texture devrait être homéotrope, c'est-à-dire qu'entre polariseurs et analyseurs croisés, l'image devrait être absolument noire.

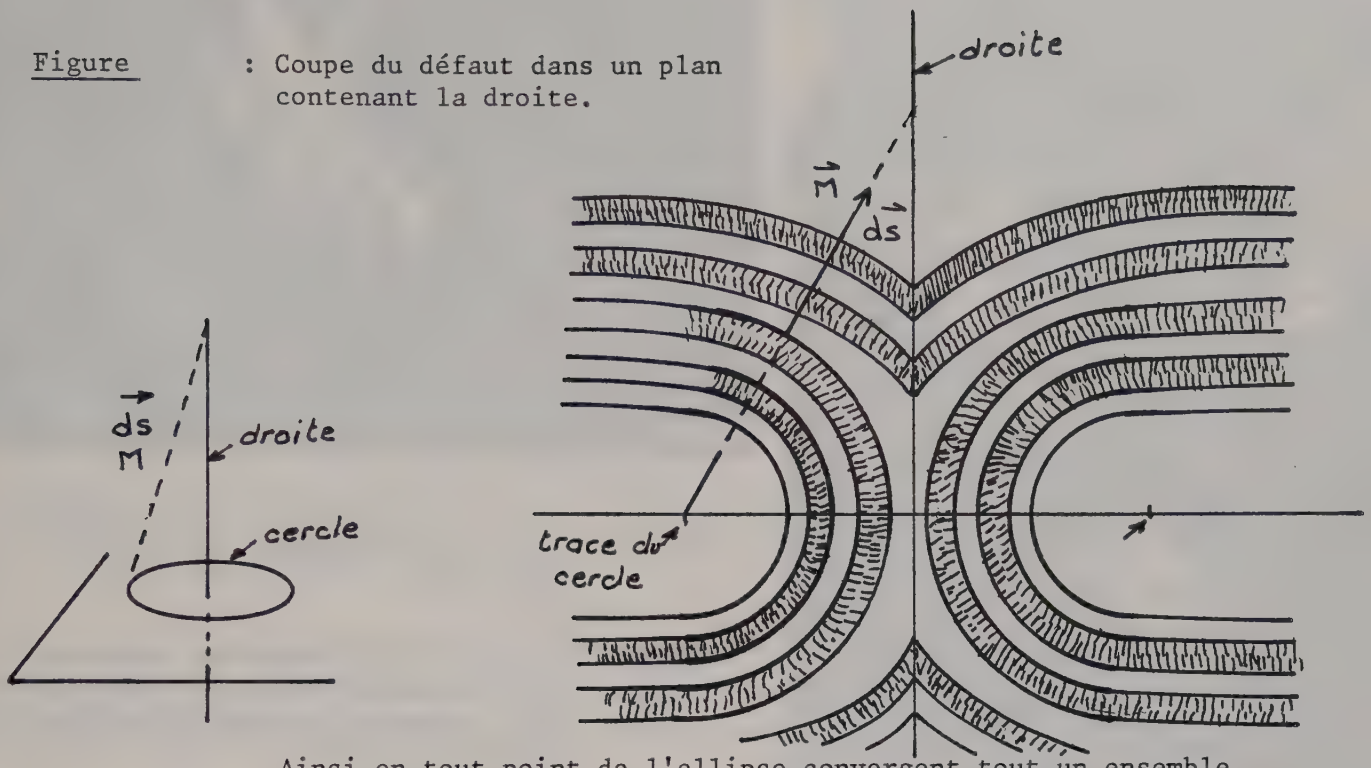
En fait, compte tenu des effets de bords, des impuretés, mais aussi de l'historique de l'échantillon, les plans se déforment à longue distance tout en conservant localement la structure lamellaire (c'est-à-dire que les distances entre couches restent constantes). Les interfaces eau-surfactant forment alors des familles de surfaces équidistantes ou cyclides de Dupin.

Ceci est illustré à la figure ci-dessous.

L'enveloppe des normales aux couches moléculaires décrit deux coniques focales : une ellipse et une hyperbole situées dans des plans perpendiculaires, et dont le sommet de l'un passe par le sommet de l'autre. Ces hyperbole et ellipse sont conjuguées l'une de l'autre, c'est-à-dire que le produit de leur excentricité vaut 1. Les molécules se placent perpendiculairement à ces surfaces. On remarquera que le plan de l'ellipse et celui de l'hyperbole sont un plan de molécules. (L'ellipse et l'hyperbole peuvent aussi dégénérer en un cercle et une droite, cas assez probable à cause de sa symétrie).

Figure : Quatre cyclides de Dupin parallèles associées à un même couple de coniques focales. Sur chaque cyclid n'a été matérialisée qu'une seule napp

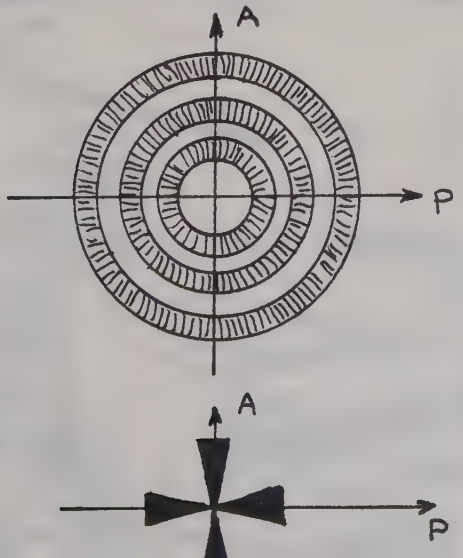
Figure : Coupe du défaut dans un plan contenant la droite.



Ainsi en tout point de l'ellipse convergent tout un ensemble d'axes optiques et la lumière passant au voisinage de l'ellipse se trouve fortement perturbée. Mais on ne peut pas observer les coniques focales, faute d'un assez bon grossissement (G = 200 : on ne peut pas résoudre à mieux de 5 µm).

Dans le cas de dégénérescence décrit par le schéma, il existe un axe de symétrie perpendiculaire à la préparation. Ainsi lorsque la polarisation est parallèle à l'axe de la molécule, celle-ci n'est pas modifiée et ne traverse pas l'analyseur : zone noire. Lorsque la polarisation est quelconque par rapport à cet axe, celle-ci est modifiée et la lumière est rétablie : zone claire. On obtient ainsi, entre polariseur et analyseur croisés, la croix d'extinction caractéristique en forme de trèfle à quatre feuilles.

Figure

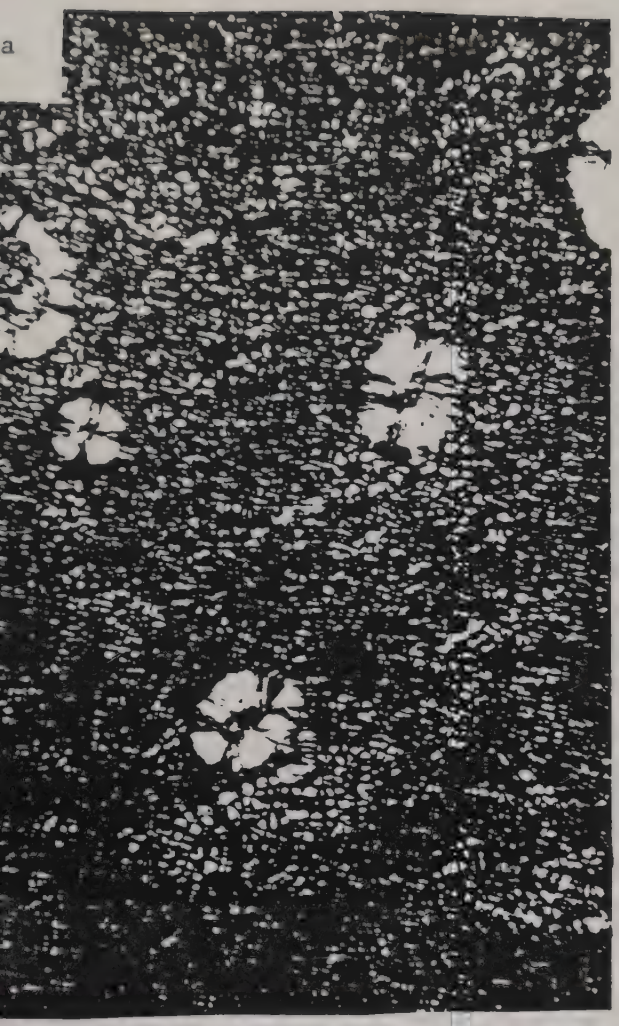


Plan en coupe

La taille d'un trèfle est à peu près celle d'un défaut, c'est-à-dire 1 µm.

Croix noire d'extinction

a



b

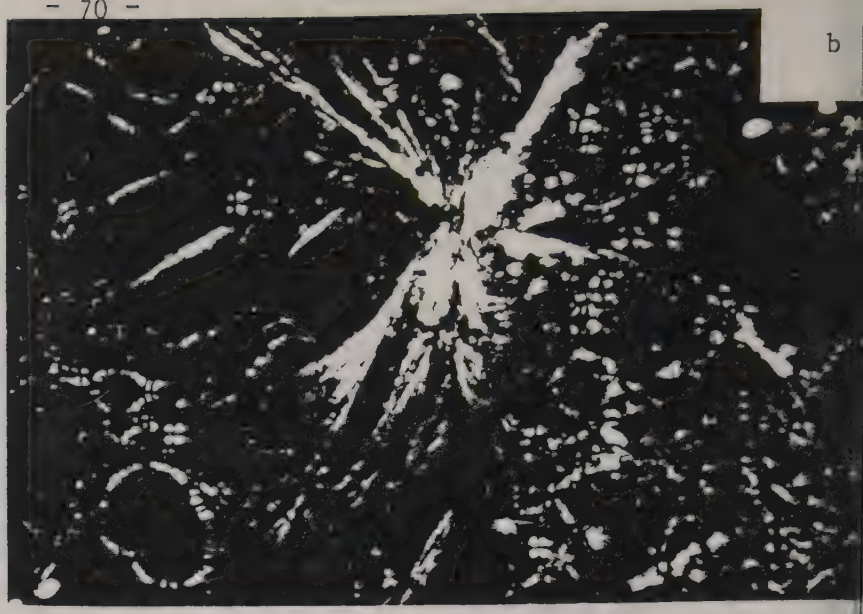


photo a : Structure mosaïque d'une mésophase lamel
laire sans polymère (70 % SDS) - Tempéra
ture 65°C.

photo b : Texture d'une mésophase contenant 2 % de
PEO (masse moléculaire 5370) et 70 % de
SDS - Echantillon en 0,2 mm d'épaisseur
Température 65°C.

photo c : Texture d'une mésophase lamellaire sans
polymère (75 % SDS) - Température 65°C.
On remarquera les bulles.

photo d : Texture en éventails caractéristique d'u
phase hexagonale (55 % SDS) - Température
60°C.

c

d

En conclusion, une phase lamellaire contenant des défauts donne des régions homéotropes avec des trèfles à quatre feuilles noirs ou croix noires. Ces croix n'apparaissent que dans des structures lamellaires, ce qui permet sans ambiguité de les identifier.

Si le nombre de défauts augmente, nous obtenons la structure mosaïque : photo a . Pour des échantillons épais, des stries huileuses colorées apparaissent, traduisant la juxtaposition d'un très grand nombre de domaines focaux : photo b. En général, ces stries huileuses correspondent souvent à la mémoire dans la mésophase d'une cristallisation antérieure (aiguilles).

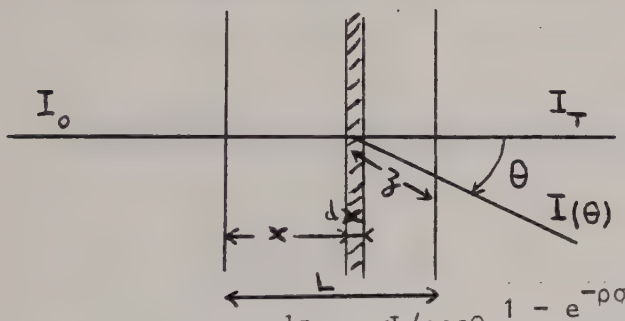
L'apparition de cristal dans l'échantillon est facilement décelable au microscope polarisant : des petites aiguilles de cristal poussent autour de germes dont l'environnement comporte un défaut d'eau : photo b .

Nous n'avons parlé que des textures pour des mésophases lamellaires. Pour des phases hexagonales et rectangulaires, un échantillon après recuit, donne les textures classiques en "éventails". On se reportera à la photo d uniquement, sans donner plus de détails, puisque toute notre étude s'est limitée à des phases lamellaires.

ANNEXE 1 : VALIDITE DE L'APPROXIMATION RELATIVE AU CALCUL DE L'ABSORPTION DES ECHANTILLONS

Appelons ρ le nombre d'atomes par unité de volume
σ la section efficace de diffusion
L l'épaisseur totale de l'échantillon

1 - Calcul de l'absorption des échantillons dans la géométrie de transmission



$$I(\theta) = I_0 \int_0^L e^{-\rho\sigma x} \rho \frac{d\sigma}{d\Omega} dx \, e^{-\rho\sigma z}$$

avec $z = \frac{L - x}{\cos\theta}$

donc $I(\theta) = I_0 \rho \frac{d\sigma}{d\Omega} e^{-\rho\sigma L/\cos\theta} \frac{1 - e^{-\rho\sigma L(1 - \frac{1}{\cos\theta})}}{(1 - \frac{1}{\cos\theta}) \rho\sigma}$

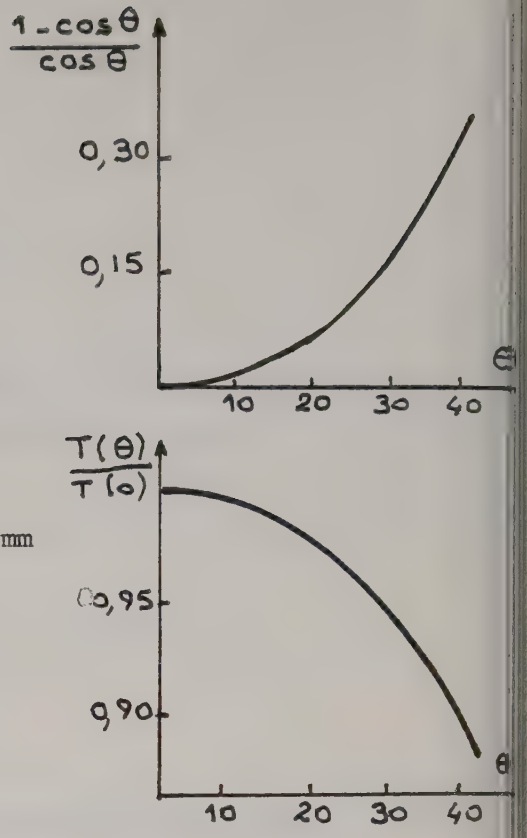
Posons $a = \rho\sigma L$ $\qquad I(\theta) = I_0 \rho \frac{d\sigma}{d\Omega} L \frac{e^{-a/\cos\theta} - e^{-a}}{(1 - \frac{1}{\cos\theta}) a} \qquad (\theta \neq 0)$

$I(0) = I \rho \frac{d\sigma}{d\Omega} L e^{-a}$ par un calcul simple

Par définition, $T(\theta) = \frac{I(\theta)}{I_0}$ et $T(0) = \frac{I(0)}{I_0} = \rho \frac{d\sigma}{d\Omega} L e^{-a}$

Nous obtenons :

$$\frac{T(\theta)}{T(0)} = \frac{1 - e^{-a(\frac{1}{\cos\theta} - 1)}}{a(\frac{1}{\cos\theta} - 1)}$$



- Pour un échantillon de 0,1 mm a ≅ 0,069

On peut effectuer un développement limité et

$$\frac{T(\theta)}{T(0)} \cong 1 - \frac{a}{2}\left(\frac{1}{\cos\theta} - 1\right)$$

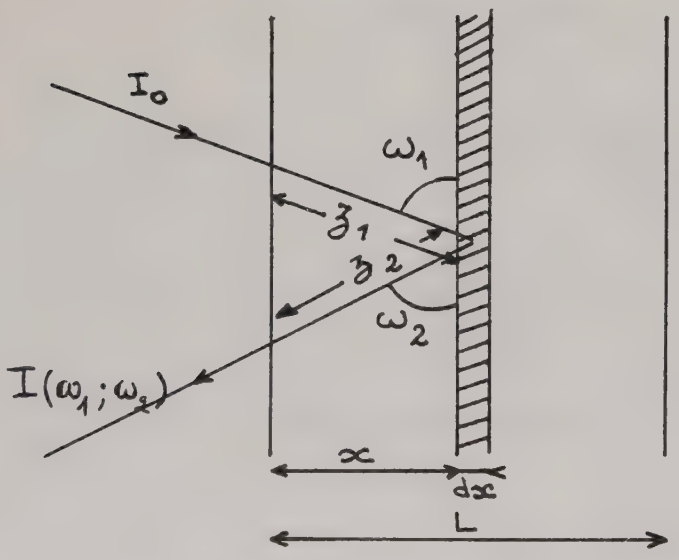
à 40° la correction n'est que de 1,07 % en 0,1 mm

en 0,2 mm, la correction n'est que de 2,14 %

- Pour un échantillon de 1 mm a = 0,693

à 40° la correction n'est que de 10 %

2 - Calcul de l'absorption des échantillons dans la géométrie de réflexion



De la même manière :

$$I(\omega_1,\omega_2) = I_0 \int_0^L e^{-\rho\sigma z_1}\, \rho\frac{d\sigma}{d\Omega}\, dx\, e^{-\rho\sigma z_2}$$

avec $z_1 = \frac{x}{\sin\omega_1}$; $z_2 = \frac{x}{\sin\omega_2}$

$$I(\omega_1,\omega_2) = I_0\, \rho\frac{d\sigma}{d\Omega} \int_0^L e^{-\rho\sigma\left(\frac{1}{\sin\omega_1} + \frac{1}{\sin\omega_2}\right)x}$$

Soit :

$$I(\omega_1,\omega_2) = I_0\, \rho\frac{d\sigma}{d\Omega}\, L\, \frac{1 - e^{-a\left(\frac{1}{\sin\omega_1} + \frac{1}{\sin\omega_2}\right)}}{a\left(\frac{1}{\sin\omega_1} + \frac{1}{\sin\omega_2}\right)} \qquad \text{avec } a = \rho\sigma L$$

Par définition $T(\omega_1,\omega_2) = \frac{I(\omega_1,\omega_2)}{I_0}$ et $T(0) = \rho\frac{d\sigma}{d\Omega}\, L\, e^{-a}$

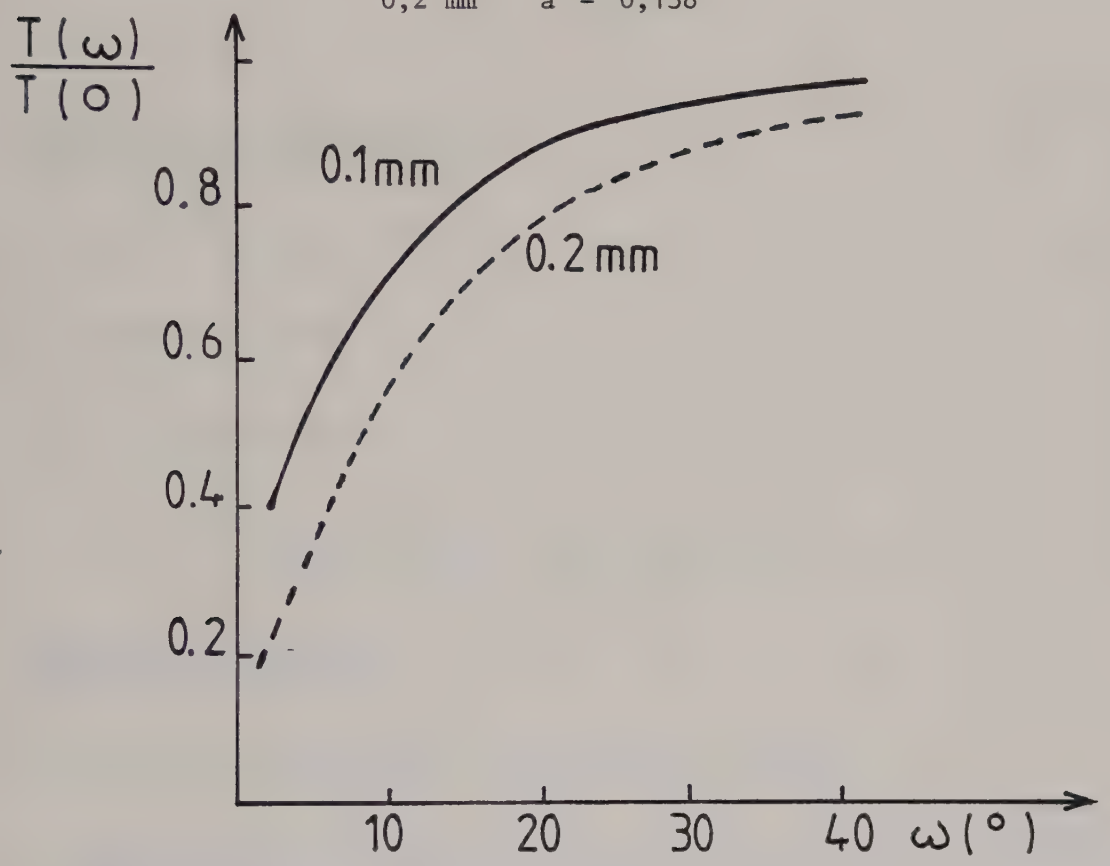
$$\frac{T(\omega_1,\omega_2)}{T(0)} = \frac{1 - e^{-a\left(\frac{1}{\sin\omega_1} + \frac{1}{\sin\omega_2}\right)}}{a\left(\frac{1}{\sin\omega_1} + \frac{1}{\sin\omega_2}\right) e^{-a}}$$

Comme $\omega_1, \omega_2 = \omega$

$$\frac{T(\omega)}{T(0)} = \frac{1 - e^{-a\frac{2}{\sin\omega}}}{\frac{2a}{\sin\omega}\, e^{-a}}$$

Pour un échantillon de 0,1 mm $a \cong 0{,}069$

0,2 mm $a = 0{,}138$



Aux très faibles angles il faut tenir compte des corrections sur les valeurs des absorptions.

CHAPITRE 3

RESULTATS

PARTIE A - DIAGRAMME DE PHASE

1 - IDENTIFICATION DES PHASES

2 - LIMITES DE PHASES

3 - DIAGRAMME DE PHASES

3 - 1 - Forme du domaine de la phase lamellaire

3 - 2 - Interprétation des zones de démixtion

PARTIE B - STRUCTURE

1 - MESURE DE LA REPETITION TOTALE (d_T) DES LAMELLES

2 - DETERMINATION DES EPAISSEURS DES BICOUCHES DE SAVON (d_s) ET D'EAU (d_w)

2 - 1 - Mésophase sans polymère

2 - 2 - Mésophase avec polymère

3 - VARIATIONS DANS L'ESPACE DE LA REPETITION DES LAMELLES

4 - "BOSSE" AUX PETITS ANGLES : CORRELATIONS PARALLELES AUX PLANS DES LAMELLES

4 - 1 - Géométrie des expériences

4 - 2 - Contrastes utilisés

4 - 3 - Etude en fonction de la masse moléculaire de PEO

4 - 4 - Etude en fonction de la concentration du polymère

5 - DIFFUSION PAR LES MACROMOLECULES : RAYONS DE GIRATION ; CONFINEMENT

5 - 1 - Choix de valeurs optimales de concentration et de poids moléculaire des macromolécules

5 - 2 - Corrélations entre macromolécules

5 - 3 - Résultats

5 - 3 - 1 - Mesure de $R_{\perp}$: macromolécules non confinées

5 - 3 - 2 - Macromolécules confinées

6 - FACTEUR DE FORME DES LAMELLES

6 - 1 - Echantillons et géométries des expériences

6 - 2 - Résultats

6 - 2 - 1 - Désordre d'orientation des lamelles (texture)

6 - 2 - 2 - Désordre de répétition des lamelles (structure)

6 - 2 - 3 - Profil de densité des lamelles (structure)

7 - ORDRE ORIENTATIONNEL DES MOLECULES D'EAU ET DE SDS

7 - 1 - Ordre orientationnel des molécules de SDS

7 - 1 - 1 - Généralités

7 - 1 - 2 - Etude du paramètre d'ordre orientationnel du groupement $-CD_3$

7 - 1 - 3 - Etude des chaînons centraux

7 - 2 - Ordre orientationnel des molécules d'eau

7 - 2 - 1 - Etude pour des pures mésophases SDS/eau

7 - 2 - 2 - Etude pour des mésophases contenant des macromolécules dissoutes

A - DIAGRAMME DE PHASES

Le diagramme de phase du mélange SDS/eau est bien connu. Il a été rappelé au chapitre d'introduction (Figure 1). Nous ne nous intéressons qu'à la région des concentrations élevées en SDS, c'est-à-dire au domaine d'existence de la phase lamellaire, en présence de polymère PEO.

Rappelons simplement quel comportement était attendu a priori pour l'extension de la phase lamellaire dans un diagramme de phase ternaire SDS/PEO/eau : l'extension de la phase lamellaire serait d'autant plus restreinte que la masse des macromolécules serait plus importante. En effet, on peut concevoir facilement que des oligomères de PEO se dissolvent facilement et trouvent place dans les lamelles d'eau (en réalité beaucoup de petites molécules sont aisément dissoutes dans des mésophases lyotropes, en particulier des alcools à longue chaine peuvent même stabiliser la phase lamellaire). Par contre, pour des macromolécules de PEO, l'expérience réalisée avec des mésophases thermotropes < 1 > suggère que le comportement doit dépendre du poids moléculaire de PEO. En effet, l'extension des mésophases thermotropes contenant des macromolécules dissoutes est d'autant plus faible que le poids moléculaire du polymère introduit est grand.

Comme expliqué dans ce paragraphe, nous avons trouvé que les mésophases lyotropes ne suivent pas le comportement attendu.

1 - IDENTIFICATION DES PHASES

Les spectres de diffraction de rayons X sur des échantillons non orientés permettent de localiser les limites de la phase lamellaire dans les systèmes ternaires SDS/PEO/eau, et d'identifier les phases ou zones de démixtion qui entourent cette phase.

Des clichés de rayons X sur des échantillons en phase lamellaire pure sont exposés au chapitre 2, partie A, §2. Y sont exposés aussi des clichés traduisant une démixtion de phases lamellaire et cristal hydraté, ainsi qu'une démixtion lamellaire/cristal hydraté/isotrope.

La phase isotrope apparaît en expérience de diffraction de rayons X, comme un anneau diffus. Il est toujours plus difficile, en diffraction de rayons X, de distinguer un anneau diffus qu'une raie fine, puisque l'intensité

se trouve étalée sur une plus grande aire. Il est donc assez délicat de connaître avec précision la limite à partir de laquelle la phase isotrope apparaît. Par contre, en Résonance Magnétique Nucléaire sur l'eau lourde, cette limite peut être déterminée très précisément : en effet, (chapitre 2, partie C) l'intensité d'un spectre de poudre étant concentrée en une seule raie fine, celle-ci peut prendre des hauteurs considérables.

L'identification de la phase isotrope a donc été établie grâce à des expériences de RMN sur D_2O, tandis que les autres phases ont été établies grâce à des expériences de diffraction de rayons X.

Près de soixante-dix clichés de diffractions de rayons X ont été réalisés. Une centaine d'échantillons ont été nécessaires pour déterminer le diagramme de phases du système SDS/PEO/eau dans la région autour de la mésophase lamellaire.

2 - LIMITES DE PHASES

Le système ternaire SDS/PEO/eau à 3 constituants chimiques indépendants (c = 3) ne peut avoir qu'un nombre maximal de degrés de liberté $v_{max} = 4$, et un nombre maximal de phases pouvant coexister à l'équilibre $\phi_{max} = 5$, d'après la règle de Gibbs donnant la variance $v = c + 2 - \phi$.

En réalité, nous sommes à pression constante et nous nous intéressons à des températures où la phase lamellaire SDS/eau existe, c'est-à-dire à des températures au-dessus de 47°C. Le diagramme de phases qui a été établi a été réalisé à la température constante de 65°C. La dimensionnalité du système est donc abaissée de deux unités ($v_{max} = 2$) et le nombre de phases maximum pouvant coexister à l'équilibre est $\phi_{max} = 3$.

Le diagramme de phases est tracé en fonction de la composition (pourcentage en poids) dans une représentation triangulaire : les trois constituants y apparaissent ainsi de manière symétrique. Nous rappelons que deux régions monophasées sont séparées par une zone de démixtion double ($\phi = 2$), et deux régions de démixtion double, séparées obligatoirement par une région de démixtion triple ($\phi = 3$). Dans un tel diagramme, les lignes courbes séparent toujours les domaines d'existence des phases pures des domaines de démixtion

double ; les domaines de démixtion double et triple sont eux, séparés par des lignes droites.

Pour déterminer les limites de la phase lamellaire, et des phases de démixtion lamellaire + cristal ou lamellaire + cristal + isotrope, nous avons réalisé deux séries principales d'échantillons où la concentration en SDS est maintenue constante à 70 % ou 75 %. Dans chacune de ces séries, l'eau de la mésophase pure SDS/eau est progressivement remplacée par du polymère PEO.

Partant ainsi de la mésophase lamellaire pure, un domaine de "basses" concentrations en PEO est trouvé où la structure est celle d'une mésophase lamellaire. Puis vient une limite au-delà de laquelle la phase lamellaire coexiste avec du cristal hydraté. Enfin, avec de plus grandes concentrations de PEO, une autre limite surgit : une phase isotrope apparait. Il y a alors coexistence entre trois phases : lamellaire + cristal + isotrope.

3 - DIAGRAMME DE PHASES

La figure 12 montre le diagramme dephases pour un système ternaire avec un polymère de masse moléculaire 5000. Un diagramme dephases tout à fait similaire a été établi avec un polymère de masse moléculaire 40 000. En fait, les limites de phase sont indépendantes de la masse du polymère, et nous pouvons les considérer comme identiques pour des polymères de masse 5 000 à 40 000.

Ce résultat est tout à fait inattendu, quand on se rappelle le comportement obtenu avec des polymères dissous dans des phases thermotropes. La deuxième surprise réside dans les valeurs élevées dec concentrations limites de PEO dans la mésophase lamellaire : une mésophase avec 70 % de SDS contient jusqu'à 7,3 % de PEO, ce qui représente près du quart de l'eau de la mésophase qui peut être remplacé par PEO (de plus grandes valeurs peuvent être trouvées pour des concentrations en SDS légèrement plus faibles).

3 - 1 - Forme du domaine de la phase lamellaire

La forme du domaine lamellaire trouvé peut apporter quelques indications en ce qui concerne le comportement des macromolécules dans les lamelles.

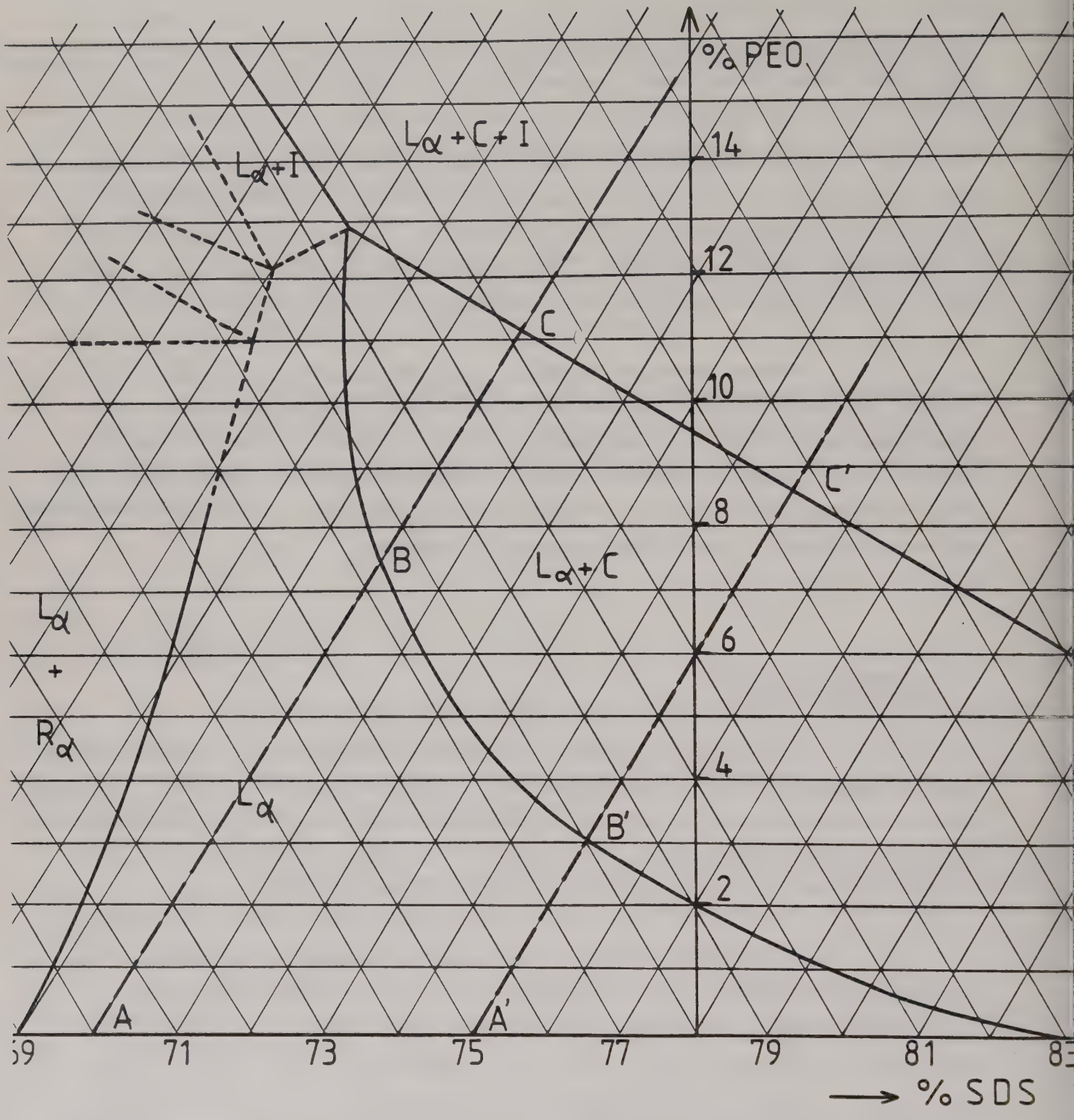


Figure 12 : Diagramme de phases obtenu à la température de 65°C pour le système ternaire SDS/PEO/eau, avec des masses moléculaires pour le polyoxyéthylène comprises entre 5 000 et 38 000. La composition d'une mésophase est définie par les valeurs des pourcentages en poids (gramme/gramme) des trois constituants.

- si les macromolécules pénétraient librement dans les lamelles, c'est-à-dire, si le remplacement de l'eau de la mésophase, par des macromolécules, pouvait se réaliser sans rencontrer une résistance due à des forces élastiques, alors le domaine de la phase lamellaire devrait être parallèle à l'axe H_2O/PEO et s'étendrait complètement jusqu'à l'axe opposé : l'axe SDS/PEO.

- de manière opposée, si les macromolécules dissoutes dans la mésophase remplaçaient des molécules de SDS, alors le domaine de la phase lamellaire devrait être parallèle à l'axe SDS/PEO.

En fait le domaine observé montre un peu les deux comportements : la limite de la phase lamellaire du côté de la région riche en eau, est pratiquement parallèle à l'axe H_2O/PEO, suggérant que les molécules de PEO introduites en suivant cette limite ne font principalement que remplacer des molécules d'eau. Le comportement des macromolécules au voisinage de l'autre limite, dans la région riche en SDS est plus complexe. La forme du domaine lamellaire, trouvée en coin, suggère que des molécules de SDS doivent être remplacées par des macromolécules.

3 - 2 - Interprétation des zones de démixtion

Déplaçons nous sur une droite SDS = constante = 70 %, c'est-à-dire à quantité PEO + eau = constante (droite en pointillés sur la figure 12).

- lorsqu'il n'y a pas de polymères, nous savons que nous sommes dans une phase lamellaire pure : empilement de bicouches de savon et de lamelles d'eau (point A sur la figure 12)

- ajoutons du polymère, c'est-à-dire remplaçons de l'eau par du polymère jusqu'à des concentrations de l'ordre de 7,3 % en PEO:nous restons dans une phase lamellaire, mais qui contient de moins en moins d'eau. Pour qu'elle continue à exister nous comprenons qu'il faut qu'elle expulse du SDS à partir d'une valeur critique : ainsi, à partir du point B, il y a démixtion entre une phase cristalline hydratée contenant du SDS pur (le cristal germe en certains endroits de l'échantillon : défauts de la texture, ...) et une phase lamellaire contenant moins de SDS moins d'eau qu'auparavant (point A) et du PEO.

- si nous continuons à ajouter encore du PEO, du SDS cristallin est expulsé de plus en plus, mais les quantités de PEO dans la phase lamellaire deviennent

trop importantes (12 % en poids), et à partir du point C, du polymère est également expulsé entraînant avec lui de l'eau. Nous avons démixtion de trois phases : lamellaire + cristal + isotrope.

Nous trouvons un domaine de phase lamellaire relativement important et thermodynamiquement stable, c'est-à-dire que nous trouvons des limites de phase reproductibles et bien définies, et au-delà de celles-ci, nous mettons en évidence des zones à plusieurs phases qui suivent bien la règle des phases. La zone lamellaire trouvée correspond bien à une phase thermodynamique. Il n'y a pas de ségrégation macroscopique, c'est-à-dire que le système forme à l'équilibre une phase unique, homogène dans tout son volume.

Enfin, au vu des résultats exposés, nous pouvons conclure que les diagrammes de phases des systèmes ternaires SDS/PEO/eau ne soutiennent pas l'idée initiale de macromolécules confinées dans de fines lamelles d'eau non déformées : la forme de la région lamellaire trouvée ainsi que son insensibilité au poids moléculaire des macromolécules sont peu favorables à cette hypothèse.

B - STRUCTURE DE LA PHASE LAMELLAIRE

1 - MESURE DE LA REPETITION TOTALE (d_T) DES LAMELLES

Dans ce paragraphe, nous considérons les ordres de diffraction de Bragg. Ceux-ci sont dans le rapport 1 : 2 : 3 : 4 conformément à la structure lamellaire en couches. Leurs espacements correspondent à la périodicité d_T de la lamelle dans la mésophase. Les courbes de la figure 13 donnent les variations de d_T à l'intérieur de la phase lamellaire, obtenues à partir d'expériences de diffraction de rayons X sur des échantillons non orientés.

L'épaisseur totale d_T des lamelles (bicouches de SDS + lamelles d'eau) varie faiblement dans tout le domaine de la mésophase lamellaire (4 % en valeur relative). De plus, d_T garde une valeur constante de 33 Å tout le long de la limite séparant la région lamellaire L_α de la région de démixtion L_α + C (courbe BB'). Tout se passe donc, comme si du cristal SDS était expulsé de la phase lamellaire, lorsque l'épaisseur totale des lamelles de savon et d'eau atteignait une valeur inférieure à cette valeur critique de d_T = 33 Å.

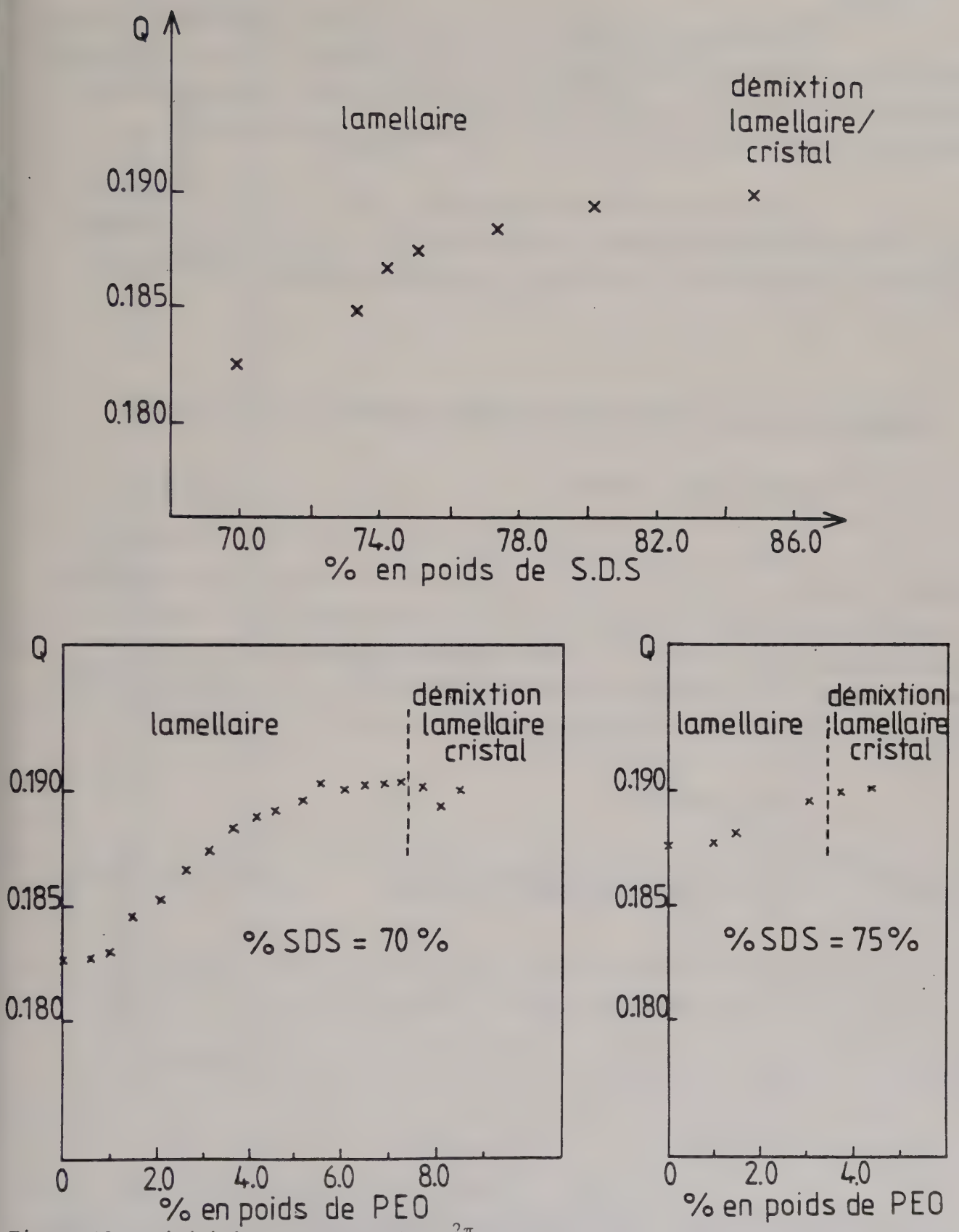


Figure 13 : Répétitions mesurées ($q = \frac{2\pi}{d_T}$) à partir des clichés de diffraction de rayons X, pour différentes mésophases lamellaires à la température de 65°C sans polymère (évolution en fonction de la concentration en SDS le long de la droite AA' de la figure 12) : dessin supérieur ; et avec polymère (M = 38 000) : dessins inférieurs gauche (évolution en fonction de la concentration de PEO le long de la droite ABC) et droit (le long de la droite A'B'C' de la figure 12).

Les valeurs de d_T en un point de composition donnée dans la phase lamellaire ne dépendent pas de la masse du polymère introduit. Ainsi non seulement les limites d'existence de la phase lamellaire ne dépendent pas du poids moléculaire de PEO, mais également les valeurs de la périodicité des lamelles.

L'autre particularité intéressante à noter est que la valeur de cette répétition diminue légèrement lorsqu'on remplace de l'eau par du polymère (droite AB ou droite A'B') : il n'y a pas de gonflement uniforme de la phase.

2 - DETERMINATION DES EPAISSEURS DES BICOUCHES DE SAVON (d_s) ET D'EAU (d_w)

2 - 1 - Mésophases sans polymère

Pour des mésophases pures SDS/eau, l'épaisseur des bicouches de savon d_s et celle des lamelles d'eau d_w peuvent être déduites de la connaissance de $d_T = d_s + d_w$ et de la composition de la phase (qui donne $\frac{d_s}{d_w}$). Dans cette détermination, nous avons négligé toutes variations des volumes spécifiques des constituants à l'intérieur d'une même phase (en fait, ces grandeurs varient quelque peu avec les modes d'empilement des molécules < 10 >).

Nous obtenons :

$$\frac{d_s}{d_T} = \frac{\text{Volume surfactant}}{\text{Volume surfactant + volume eau}} = \frac{\bar{v}_s \cdot c_s}{\bar{v}_s \cdot c_s + \bar{v}_e (1 - c_s)}$$

avec $\bar{v}_s$ (resp $\bar{v}_e$) le volume spécifique du SDS (resp. de l'eau)
c_s la concentration en SDS (gramme/gramme)

d'où $$d_s = d_T \left(1 + \frac{\bar{v}_e}{\bar{v}_s} \cdot \frac{1 - c_s}{c_s}\right)^{-1} \qquad \bar{v}_s = 0{,}820 \text{ cm}^3/\text{g}$$

$$d_w = d_T - d_s$$

La figure 13bis montre comment ces quantités varient quand la quantité d'eau de la phase est changée depuis la région limite riche en eau jusqu'à la région limite riche en SDS de la mésophase. L'accroissement en d_s lorsqu'il y a moins d'eau, peut être attribuée à une hydratation plus faible des têtes polaires des molécules de SDS, ce qui réduit la surface par tête polaire et

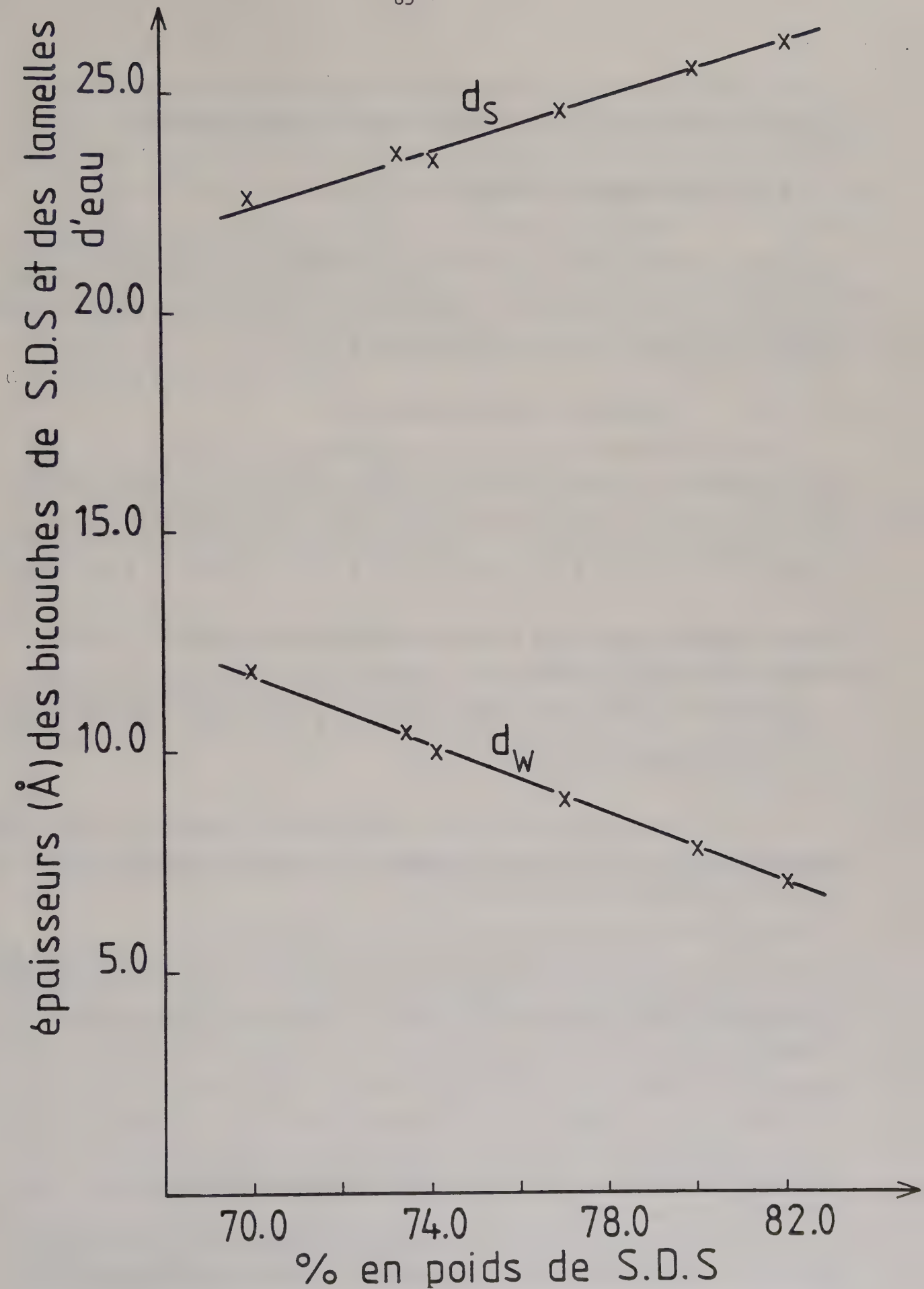


Figure 13 bis : Evolution des épaisseurs des bicouches de SDS et des lamelles d'eau pour des mésophases lamellaires sans polyoxyéthylène (température de 65°C)

allonge donc les chaines. On remarquera que les lamelles d'eau se réduisent considérablement puisque leur épaisseur diminue environ de moitié.

2 - 2 - Mésophase avec polymère

La séparation de d_T en d_s et d_w ne peut pas être faite comme précédemment, puisque le système est ternaire. Cependant, moyennant certaines hypothèses sur la distribution de PEO entre les lamelles d'eau et les bicouches de SDS, nous pouvons estimer les valeurs de d_s et d_w.

Considérons deux cas extrêmes :

(i) - supposons le polymère PEO complètement confiné dans les lamelles d'eau. Nous obtenons alors à la fois, une légère décroissance des valeurs de d_s (de 22 à 21,7 Å) et de d_w (de 12 à 11,3 Å), lorsque la composition de la phase change de SDS 70 %, 30 % eau (point A) à 70 % SDS, 7,3 % PEO, 23 % eau (point B).

(ii) - supposons le polymère PEO distribué uniformément dans les bicouches de savon et les lamelles d'eau.

alors la décroissance de d_w est trouvée plus importante (de 12 à 10 Å) tandis que d_s doit augmenter légèrement (de 22 à 23 Å) pour la même variation (du point A au point B de la figure 12).

Ainsi quelles que soient les hypothèses faites sur la distribution des macromolécules de PEO entre les lamelles d'eau et les bicouches de SDS, il est trouvé une légère décroissance de d_w.

A ce niveau, nous devons conclure que les macromolécules de PEO dissoutes ne produisent pas un gonflement uniforme des lamelles d'eau. Celles-ci, au contraire, doivent diminuer d'au plus 20 % lorsque du polymère remplace de l'eau.

3 - VARAITIONS DANS L'ESPACE DE LA REPETITION DES LAMELLES

Un autre effet possible des macromolécules dissoutes dans une mésophase lamellaire serait de désorganiser la répétition des couches. Ceci devrait produire un élargissement des ordres de diffraction, d'autant plus

prononcé que les ordres sont élevés. Nous avons donc cherché à mettre en évidence un éventuel élargissement des taches de diffraction, lorsque du polymère est introduit dans la mésophase lamellaire. De manière à augmenter la résolution, nous avons opéré en collimation ponctuelle, en diminuant au maximum les dimensions du faisceau incident, et en plaçant le film le plus loin possible de l'échantillon (chapitre 2, partie A § 1 - 2). Que ce soit avec des mésophases contenant du PEO ou des mésophases SDS/eau pure, tous les ordres de diffraction ont été trouvés avec la même largeur, qui est contrôlée par la résolution expérimentale c'est-à-dire $\Delta q \cong 2 \times 10^{-3}$ $\mathring{A}^{-1}$.

Ainsi les macromolécules dissoutes ne désorganisent pas la répétition des lamelles ni ne produisent une superstructure dans cette répétition, qui se traduirait par l'apparition de dédoublements des ordres de diffraction ou de nouvelles taches de diffraction. Aucune déformation périodique des lamelles n'est vue.

Par contre, une structure diffuse est apparue avec des mésophases contenant du polymère : un anneau diffus correspondant à des vecteurs de diffusion de l'ordre de 0,1 $\mathring{A}^{-1}$. Ceci fait l'objet d'une étude décrite au paragraphe suivant.

4 - "BOSSE" AUX PETITS ANGLES : CORRELATIONS PARALLELES AUX PLANS DES LAMELLES

La comparaison de clichés de diffraction de rayons X sur des échantillons en phase lamellaire avec et sans polymère, met en évidence une différence importante : l'existence d'un anneau diffus vers $q = 0,1$ $\mathring{A}^{-1}$, c'est-à-dire à une position moitié environ du premier ordre de diffraction de Bragg (Figure 14). Dans l'espace réel, cela correspond à une distance moyenne de corrélation d'une soixantaine d'Angströms. En expérience de diffraction de rayons X, les échantillons sont épais (chapitre 1) et les lamelles sont orientées de toutes les façons possibles par rapport au faisceau incident de rayons X. Nous ne savons donc pas si ces corrélations sont dans les plans des lamelles ou dans une direction orthogonale à celles-ci, ou en fait dans tout l'espace. De plus le système étant ternaire, nous ne savons pas quel composant est affecté par ces corrélations.

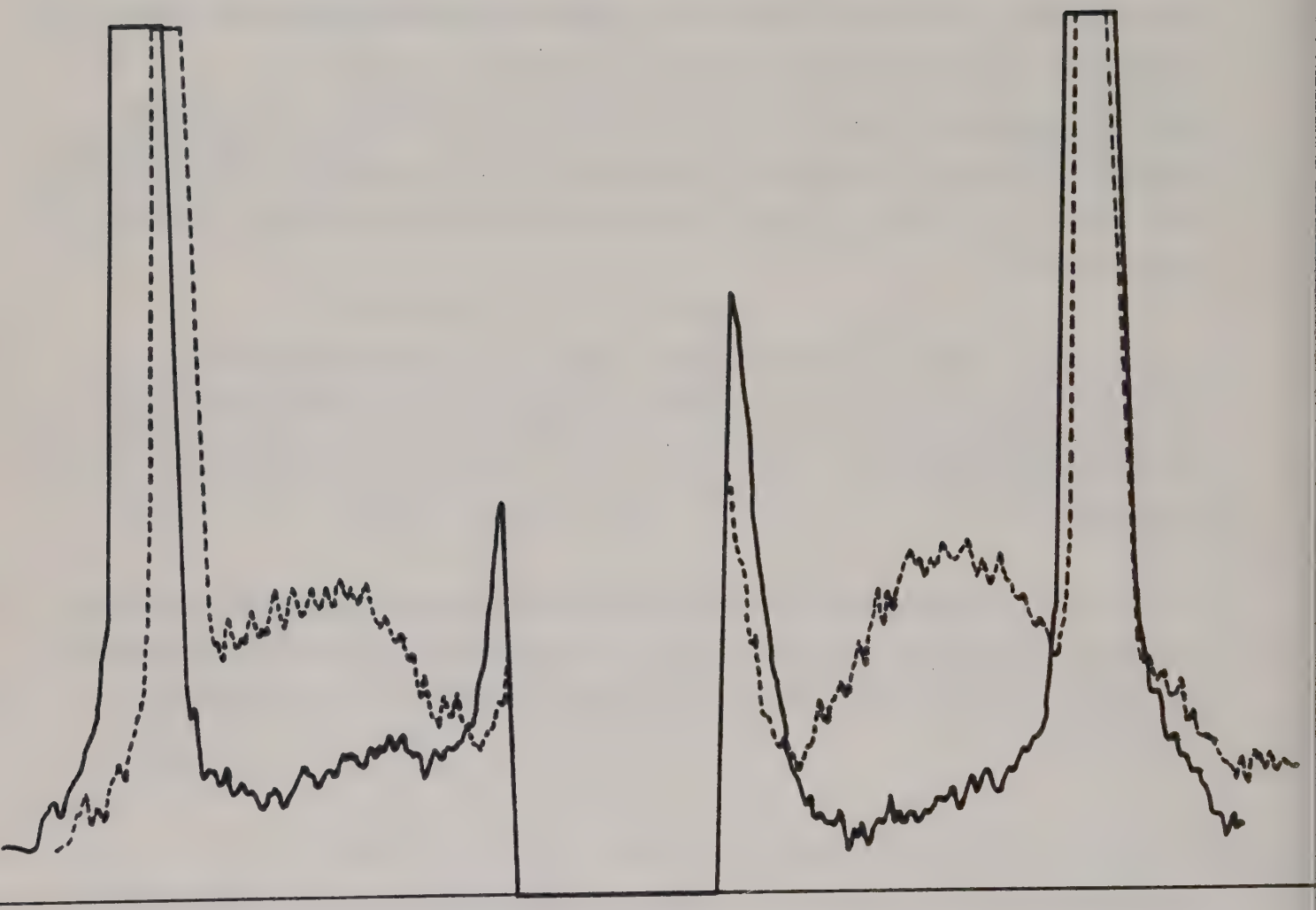


Figure 14 : Profil obtenu par microdensitométrie des clichés de diffraction de rayons X (collimation ponctuelle) pour des échantillons non orientés.
Courbe en trait plein : SDS_p 70,03 % ; H_2O 29,97 %
Courbe en traits pointillés : SDS_d 70,1 % ; PEO_{5000} 2,1 % ; D_2O 27,8 %

Pour répondre à ces deux questions, nous avons utilisé des échantillons orientés (chapitre 1) de contraste variable (chapitre 2). Cette étude a donc été faite en expériences de diffusion de neutrons.

4 - 1 - Géométrie des expériences

En géométrie de réflexion du faisceau incident, nous obtenons une information dans une direction normale aux lamelles (vecteur de diffusion $\vec{q}_{\perp}$), tandis qu'en géométrie de transmission du faisceau incident, l'information concerne des directions dans des plans parallèles aux lamelles (vecteur de diffusion $\vec{q}_{//}$)

La figure 15 montre les spectres de diffusion d'un échantillon en phase lamellaire dans ces deux géométries. L'anneau diffus n'est observé qu'en géométrie de transmission. Il en est de même pour tous les échantillons donnant lieu à cette diffusion.

Par conséquent, cet anneau diffus représente des corrélations parallèles aux plans des lamelles. Il ne faudrait pas en conclure que les déformations qui produisent cet anneau ne correspondent qu'à des déplacements parallèles aux lamelles. En effet, les amplitudes relatives des ordres de diffraction sont modifiées (cf § 6 - 3). Ainsi les déformations produites par la présence de polymères dans la mésophase respectent la périodicité d'empilement des lamelles, tout en modifiant leur profil de densité, et induisent des corrélations parallèles aux lamelles. De plus ces déformations sont apériodiques (car anneau diffus).

4 - 2 - Contrastes utilisés

La méthode d'effacement de contraste, par substitution isotopique du deutérium à l'hydrogène (chapitre 2, partie B, § 1 - 2) permet de déterminer quel composant est affecté par ces corrélations.

Les spectres (Figure 16) montrent le même anneau diffus pour les trois contrastes :

D/H/D (diffusion dominée par PEO) : anneau centré sur q = 0,108 $\mathring{A}^{-1}$

D/H/8%H+18%D (diffusion contrôlée entièrement pas SDS_d) : anneau centré sur q = 0,107 $\mathring{A}^{-1}$

H/H/D (diffusion dominée par l'eau) : anneau centré sur q = 0,120 $\mathring{A}^{-1}$

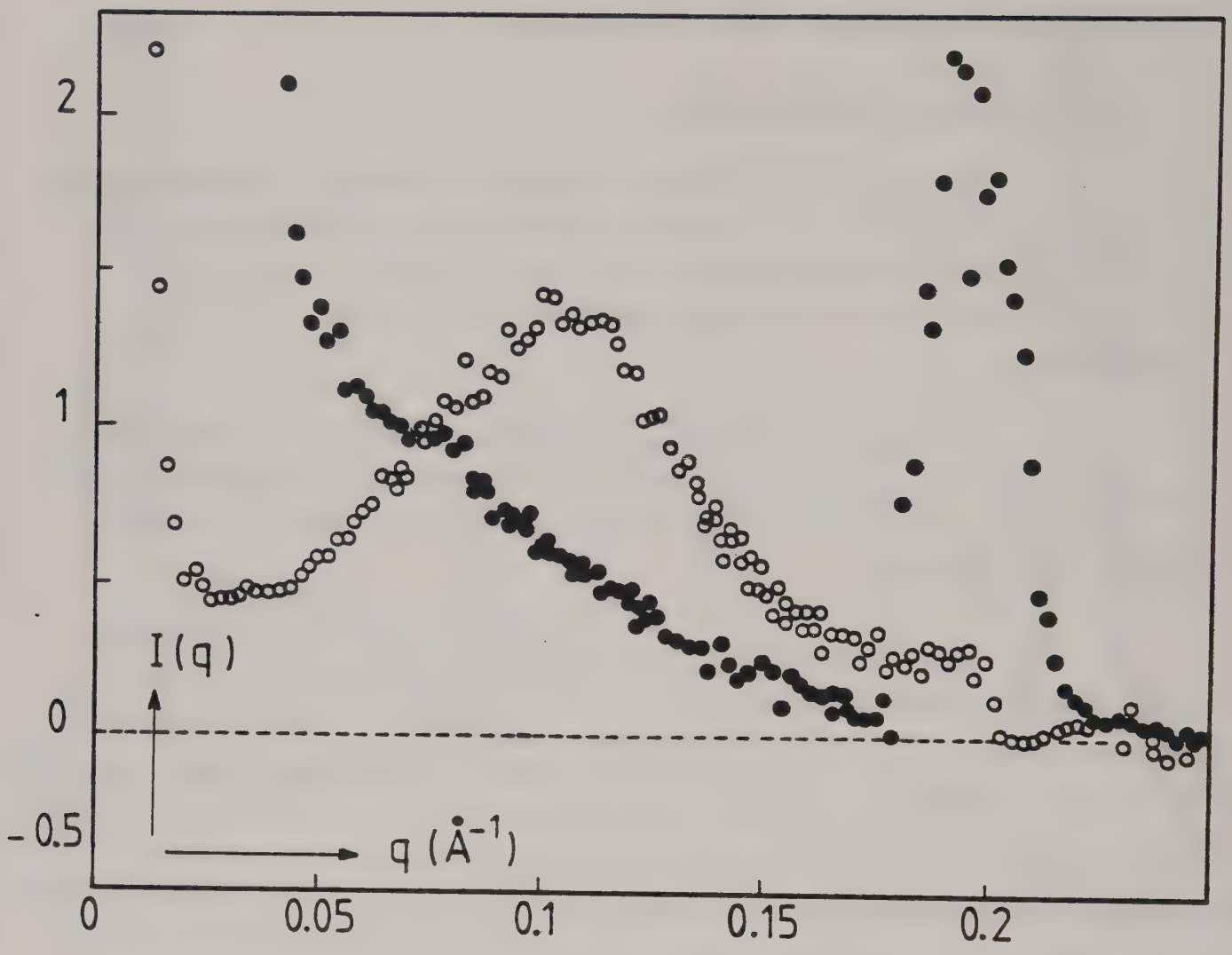


Figure 15 : Spectres de diffusion neutronique pour un échantillon orienté (SDS : 70 % ; PEO_{5000} : 2 %), en géométrie de transmission : cercles (observation de vecteurs de diffusion parallèles aux plans des lamelles) et en géométrie de réflexion : points noirs (observation de vecteurs de diffusion normaux aux plans des lamelles).

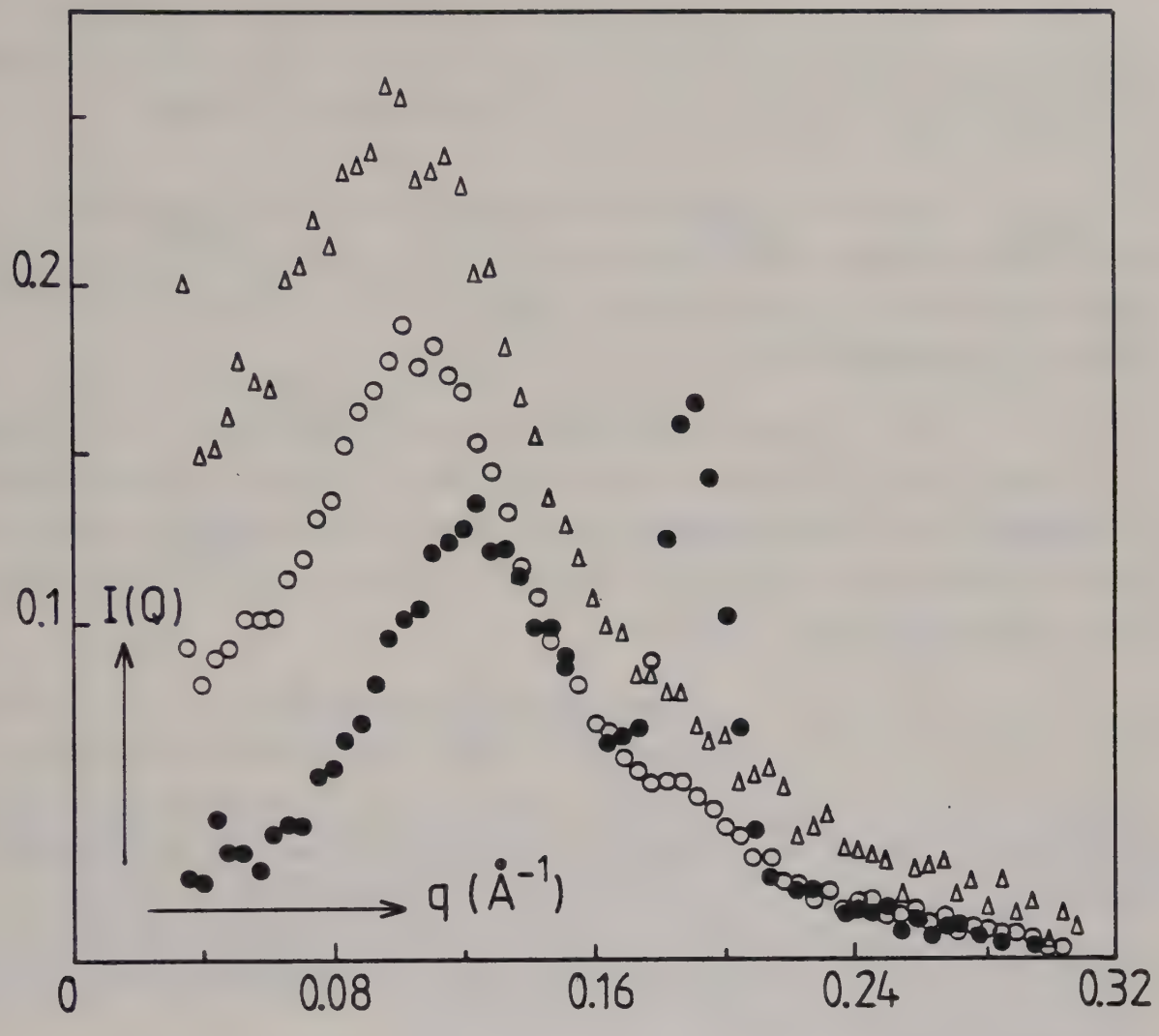


Figure 16 : Diffusion neutronique d'échantillons orientés de composition SDS : 70 % ; PEO_{38000} : 4 % ; eau : 26 %, en géométrie de transmission (observation de vecteurs de diffusion parallèles aux plans des lamelles).
triangles : contraste D/H/D
cercles : contraste D/H/82%H_2O+18%D_2O
points noirs : contraste H/H/D

Ainsi les trois composants SDS, PEO et eau de la mésophase sont affectés par ces corrélations : les lamelles d'eau ainsi que les bicouches de SDS doivent donc être déformées par les macromolécules dissoutes.

En ce qui concerne les bicouches de SDS, cette analyse peut être poussée de manière plus précise, dans le but de rechercher si ces corrélations sont localisées à une profondeur particulière de la bicouche où au contraire, si elles affectent la bicouche en entier.

Pour répondre à cette interrogation, une méthode est de "découper" la bicouche de SDS en tranches selon l'épaisseur en marquant successivement chaque méthylène $-CD_2$ de la chaine de SDS, et d'observer l'intensité et la position de l'anneau diffus dans chaque cas. Ne possédant pas de telles molécules, nous nous contenterons de deux "tranches" :

- en diffraction de rayons X, la diffusion est dominée par les atomes de S et de Na des groupes polaires de SDS (cf les valeurs des densités électroniques estimées au chapitre 2, partie A, § 3). Dans ce cas, la diffusion mesure les corrélations au niveau des surfaces chargées des lamelles. Les expériences réalisées en collimation ponctuelle à l'EMBL à Grenoble montrent le même anneau diffus à la même position $q = 0{,}1\ \mathring{A}^{-1}$ que dans des expériences de neutrons (figures 14 et 16). Ainsi les surfaces chargées des lamelles de SDS sont déformées par les macromolécules dissoutes.

- une autre "tranche" est celle définie par les groupes terminaux (méthyl) des chaînes de SDS (couches médianes des lamelles de SDS). Nous avons essayé d'observer cette tranche en diffusion de neutrons, en comparant deux mésophases : l'une contient des molécules de SDS dont seuls les groupes méthyls sont deutérés, l'autre contient des molécules de SDS entièrement protonées. Ces deux mésophases contiennent la même quantité de polymère (4 % de PEO de masse 40 000) ; de plus, afin de simplifier l'interprétation des résultats, nous avons utilisé pour l'eau le mélange 82 % H_2O + 18 % D_2O ; sa densité de longueur de diffusion est égale à celle du polymère, et aussi à peu près égale à la densité moyenne des molécules de SDS protoné. La figure 17 montre les profils correspondants pour la densité de longueur de diffusion $\rho(r)$. Comme ces deux mésophases ne diffèrent que par la deutération des groupes méthyl, on pourrait penser que la différence de leurs spectres devrait donner directement accès à la distribution des seuls groupes méthyls. Il n'en est rien, à cause des termes croisés dans les expressions des intensités diffusées :

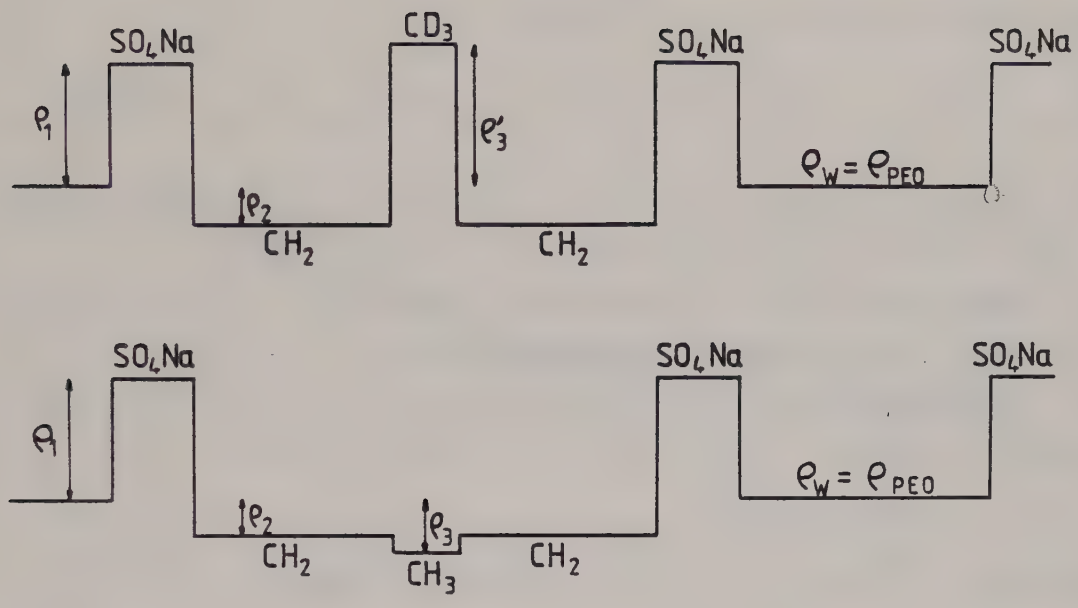


Figure 17 : Profils de la densité ρ(z) de longueur de diffusion à travers les lamelles d'une mésophase contenant un mélange de 82 % H_2O et 18 % D_2O : le contraste du PEO protoné par rapport à l'eau est ainsi annulé ($\rho_{PEO} = \rho_w$).

dessin supérieur : le contraste de la mésophase est CD_3/H/82%H_2O+18%D_2O c'est-à-dire SDS deutéré sur les méthyls

dessin inférieur : le contraste de la mésophase est H/H/82%H_2O+18%D_2O c'est-à-dire SDS est entièrement protoné.

Les profils en créneaux correspondent à des mésophases où les positions selon z des molécules seraient parfaitement ordonnées ; en fait, il faudrait élargir ces créneaux par une gaussienne de demi-largeur d'environ 3 Å pour tenir compte du désordre des positions en z.

échantillon avec SDS protoné :

$$I(\vec{q}) = \rho_1^2 P_{11} + \rho_2^2 P_{22} + \rho_3^2 P_{33} + 2\rho_1\rho_2 P_{12} + 2\rho_1\rho_3 P_{13} + 2\rho_2\rho_3 P_{23}$$

échantillon avec SDS deutéré sur le méthyl ($-CD_3$) :

$$I'(\vec{q}) = \rho_1^2 P_{11} + \rho_2^2 P_{22} + \rho_3'^2 P_{33} + 2\rho_1\rho_2 P_{12} + 2\rho_1\rho_3' P_{13} + 2\rho_2\rho_3' P_{23}$$

où ρ_1 représente l'excès de densité de longueur de diffusion par rapport à l'eau qui est dû aux têtes polaires : $\rho_1 = 3{,}6 \times 10^{10}$ cm^{-2}

ρ_2 : même quantité pour les méthylènes $-CH_2$: $\rho_2 = -1{,}1 \times 10^{10}$ cm^{-2}

ρ_3 : même quantité pour les méthyls $-CH_3$: $\rho_3 = 1{,}6 \times 10^{10}$ cm^{-2}

ρ_3' : même quantité pour les méthyls deutérés $-CD_3$: $\rho_3' = 4{,}2 \times 10^{10}$ cm^{-2}

et les P_{ij} contiennent les dépendances en $\vec{q}$ correspondantes :

$$P_{ii} = |A_i(\vec{q})|^2$$
$$P_{ij} = A_i(\vec{q}) \cdot A_j^*(\vec{q}) + A_i^*(\vec{q}) \cdot A_j(\vec{q})$$

conformément aux notations du § 1 - 2, partie B, chapitre 2.

La différence des intensités diffusées par ces deux échantillons conduit à :

$$I'(\vec{q}) - I(\vec{q}) = (\rho_3'^2 - \rho_3^2) P_{33} + 2\rho_1(\rho_3' - \rho_3) P_{13} + 2\rho_2(\rho_3' - \rho_3) P_{23}$$

soit

$$I'(\vec{q}) - I(\vec{q}) = (\rho_3' - \rho_3) \left[(\rho_3' + \rho_3) P_{33} + 2\rho_1 P_{13} + 2\rho_2 P_{23}\right]$$

quantité proportionnelle à :

$2{,}6\ P_{33} + 7{,}2\ P_{13} - 2{,}2\ P_{23}$ qui est dominée par les termes croisés, en particulier par la forte valeur de P_{23}. De toutes façons, il reste trop de variables P_{33} ; P_{23} et P_{13} qui ne peuvent être mesurées par une seule expérience. La méthode systématique aurait consisté en la réalisation de beaucoup d'expériences faites avec de nombreux contrastes, de manière à accéder à plus de données que de variables. Ceci n'a pu être fait. Cependant une expérience a été réalisée en géométrie de transmission sur des échantillons orientés. Le résultat est négatif : aucun anneau diffus n'a été observé (Figure 18). Au stade actuel, il est impossible de dire si ce résultat négatif peut être attribué à

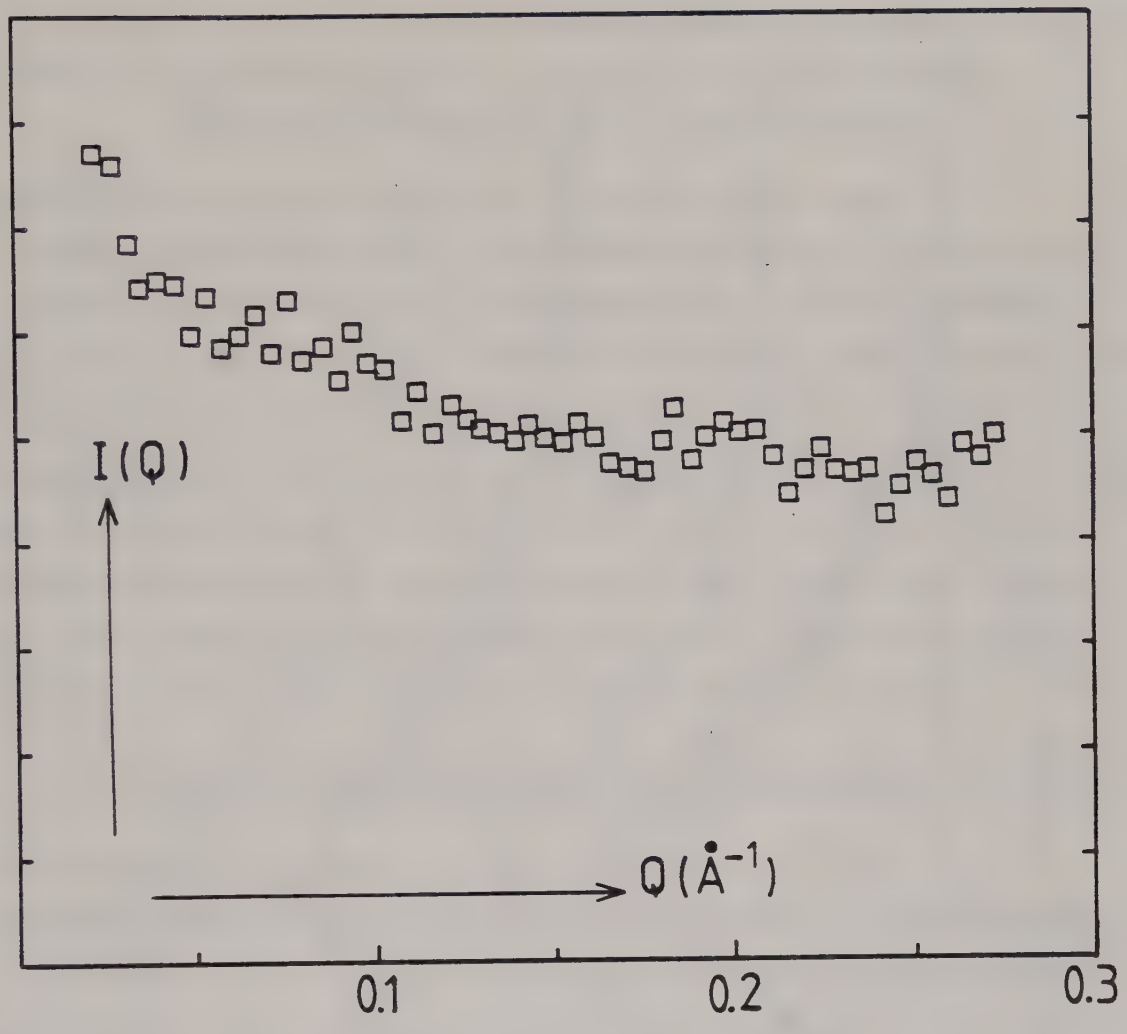


Figure 18 : Spectre de diffusion neutronique d'un échantillon de contraste $CD_3/H/82\%H_2O+18\%D_2O$ (SDS : 70,25 % ; PEO_{38000} : 4,16 % ; eau : 25,59 %) en géométrie de transmission (observation de vecteurs de diffusion parallèles aux plans des lamelles).

un rapport signal/bruit insuffisant (accumulation pourtant longue : 6 h 30 sur D17 à l'I.L.L.) ou au contraire à la combinaison linéaire des termes P_{33}, P_{13} et P_{23} qui effacerait l'anneau diffus.

4 - 3 - Etude en fonction de la masse moléculaire de PEO

Nous avons étudié, en diffusion de neutrons, des échantillons en phase lamellaire avec des polymères dont le poids moléculaire varie de 860 (17 monomères) à 66 000 (1500 monomères). Le trait remarquable de cette étude sur une large gamme en nombre de monomères de PEO, est que l'existence de l'anneau diffus dépend du poids moléculaire des macromolécules. La figure 19b montre qu'il n'est pas observé avec des polymères de faible masse : les oligomères de masse 860 ne produisent pas de déformation des lamelles. Pour des polymères de poids moléculaire supérieur à 2 000, l'intensité de l'anneau de diffusion reste à peu près à la même valeur, mais sa position change. Pour des échantillons de composition SDS_d 70 %, PEO 4 %, D_2O 26 %, l'anneau diffus est centré sur q = 0,120 $\mathring{A}^{-1}$ pour M = 2000 et se déplace jusqu'à q = 0,090 $\mathring{A}^{-1}$ pour M = 66 000 (Figures 19 a et b).

4 - 4 - Etude en fonction de la concentration du polymère

Une étude systématique en fonction de la concentration de polymère pour des masses de 5 000 et 40 000 a été entreprise à l'intérieur de la mésophase lamellaire (SDS = 70 %, PEO de 0,5 à 6 %, D_2O).

La concentration de macromolécules dissoutes a peu d'influence (moins de 2 %) sur l'intensité de l'anneau diffus ainsi que sur sa position : pour M_{PEO} = 5 000, l'anneau diffus reste à q = 0,10 ± 0,01 $\mathring{A}^{-1}$ sur une décade en concentration.

Ce résultat est un point important : on aurait pu attendre en effet que la position varie comme une distance moyenne entre "particules".

D'autre part, on aurait pu attendre une variation de la position de l'anneau diffus lorsque la concentration de polymère traverse la concentration c* à partir de laquelle les pelotes macromoléculaires s'interpénètrent. Les gammes de concentration que nous avons utilisées sont comparables aux valeurs de c* calculées, en supposant que les macromolécules occupent dans les couches d'eau des volumes comparables à ceux qu'elles occupent lorsqu'elles sont libres dans l'eau.

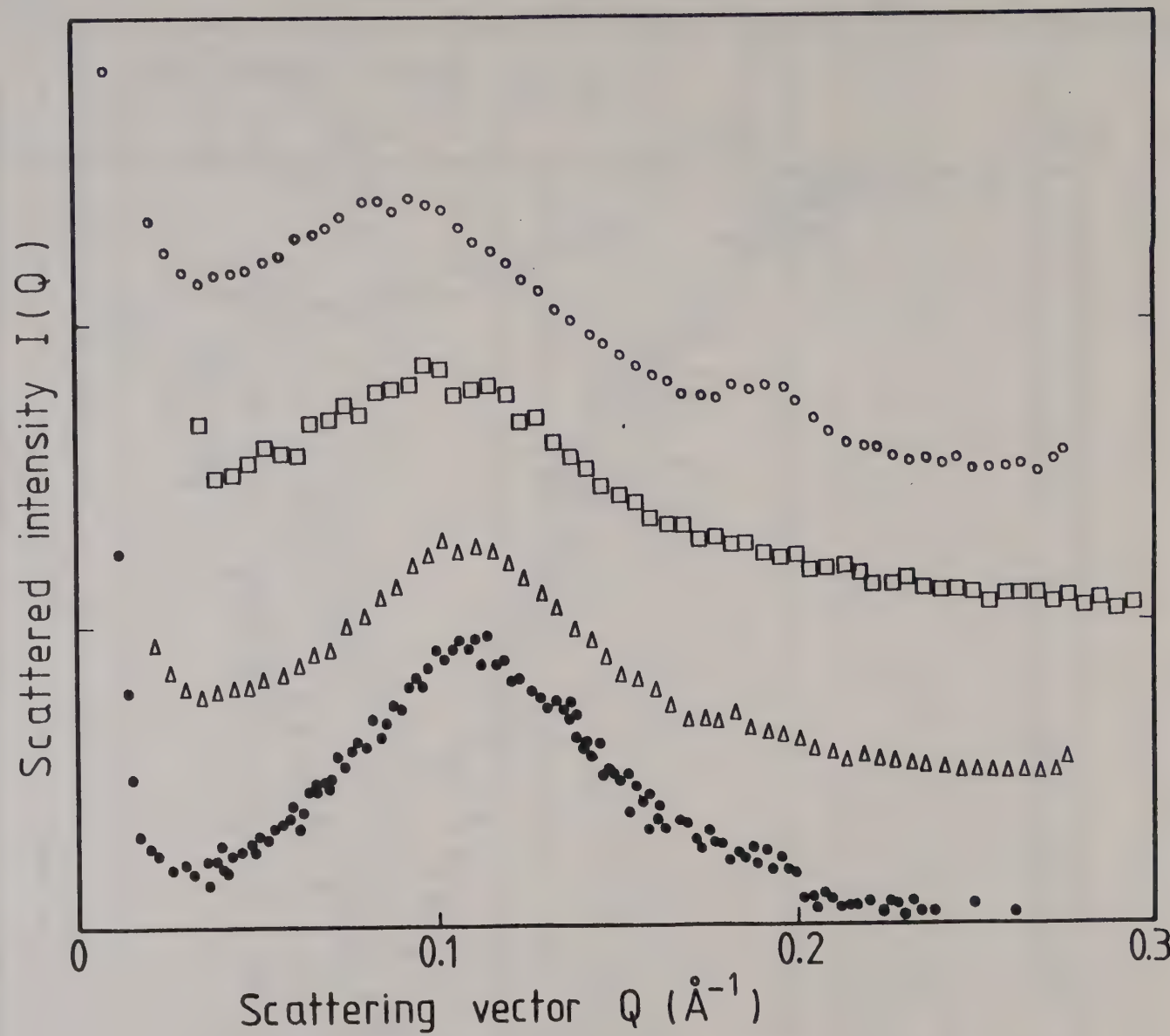


Figure 19a : Variation de l'anneau diffus en fonction de la masse moléculaire des macromolécules de PEO
Cercles : M = 66 000 ; carrés : M = 38 000 ; triangles : M = 12 870 ; points noirs : M = 5 370
Les échantillons sont de composition SDS_d : 70 % ; PEO : 4 % ; D_2O : 26 %

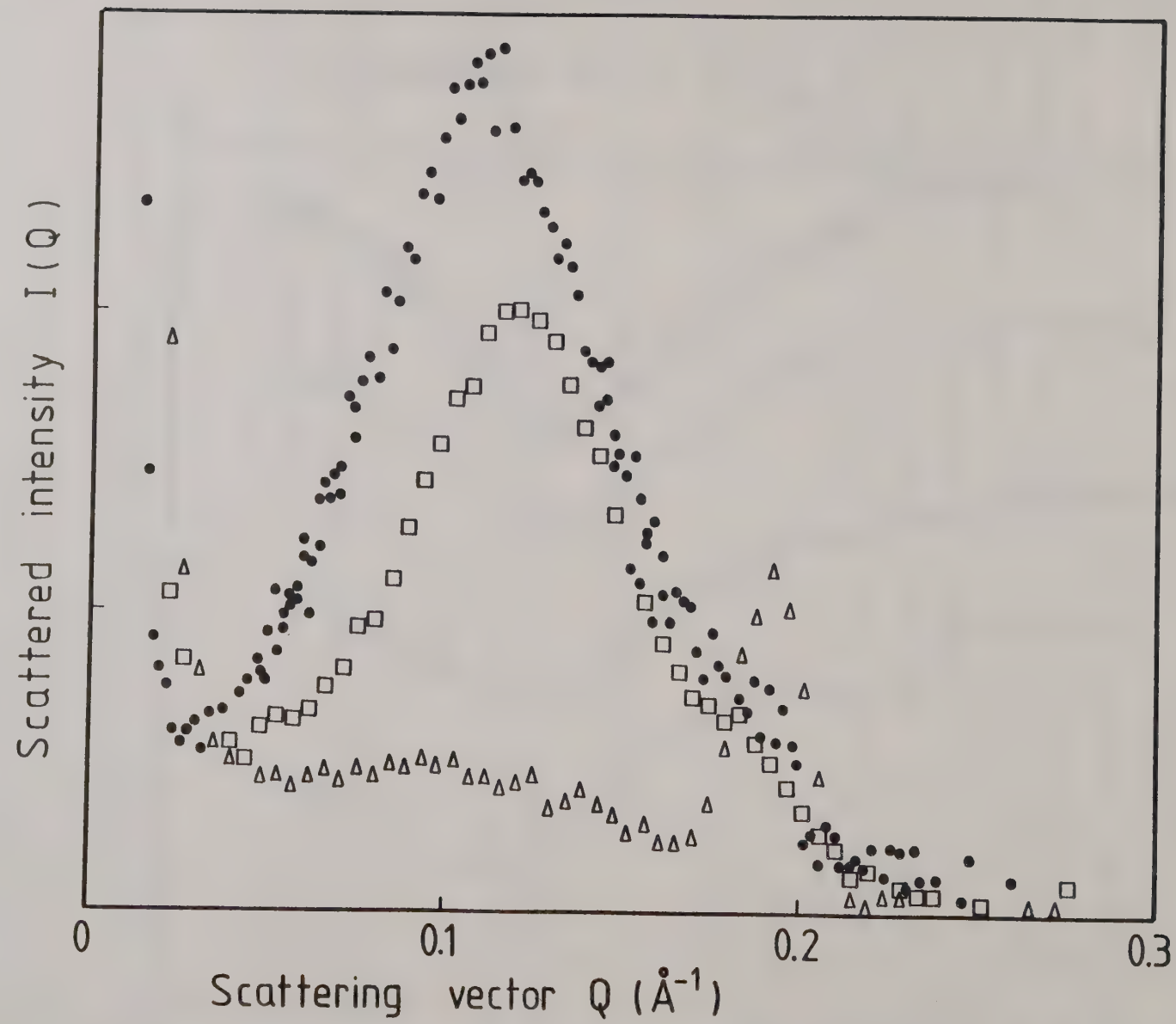


Figure 19b : Variation de l'anneau diffus en fonction de la masse moléculaire des macromolécules de PEO
Points noirs : M = 5 370 ; carrés : M = 2 000 ; triangles : M = 860
Ainsi les oligomères de PEO ne déforment pas les lamelles de la mésophase, tandis que les macromolécules de masse moléculaire supérieure à 2 000 produisent le même type de déformations
Les échantillons sont de composition SDS_d 70 % ; PEO 4 % ; D_2O 26 %

Dans ces gammes de concentration la position de l'anneau diffus ne change pas : ainsi, cette concentration c* est soit sans importance pour les déformations observées, soit très différente des estimations faites ici.

5 - DIFFUSION PAR LES MACROMOLECULES : RAYONS DE GIRATION, CONFINEMENT

Nous avons cherché à déterminer la configuration moyenne des macromolécules contenues dans la mésophase. Un aspect important de cette configuration est l'extension de chaque macromolécule dans les directions parallèles et perpendiculaire aux lamelles. Les courbes de diffusion de neutrons permettent d'atteindre cette configuration dans le cas où trois conditions sont remplies.

(i) - la densité de longueur de diffusion des macromolécules doit être très différente de celle des autres composants ; celles-ci doivent être égales les unes aux autres, ou aussi proches que possible. Ceci assure que la diffusion observée résulte uniquement de l'arrangement des macromolécules. Cette discussion a été discutée à propos des méthodes d'effacement de contraste (chapitre 2, partie B, § 1 - 2)

(ii) - il faut pouvoir séparer dans la diffusion par les macromolécules, les termes à une macromolécule des termes à plusieurs macromolécules. Cette séparation est liée à la nature des corrélations entre macromolécules ; elle dépend d'une part de la concentration en macromolécules, d'autre part des potentiels qui agissent sur leurs positions.

(iii) - il faut enfin pouvoir observer les courbes de diffusion dans le domaine de Guinier où leur courbure est liée aux dimensions des macromolécules. Ce domaine s'étend jusque vers $qR \cong 1$; comme la gamme accessible des vecteurs de diffusion q est limitée ($q > q_{min}$) ceci impose une limite aux dimensions mesurables ($R < R_{max}$).

Ces trois conditions imposent pratiquement le choix du contraste, de la masse moléculaire du polymère et de sa concentration.

5 - 1 - Concentration et masse moléculaire des macromolécules

On sépare habituellement deux régimes de concentration pour les solutions de macromolécules :

(α) "pelotes" séparées (β) "pelotes" interpénétrées

La mesure des dimensions d'une macromolécule dans le cas (β) nécessite que l'on puisse marquer certaines des macromolécules. N'ayant pas de polymère deutéré, nous ne pouvons pas envisager la réalisation de cette expérience.

La mesure dans le cas (α) nécessite de se placer à des concentrations de macromolécules inférieures à c*, concentration marquant le début de l'interpénétration des pelotes. Dans ce cas, une extrapolation à concentration nulle des rayons de giration apparents R obtenus à plusieurs concentrations inférieures à c* donne le rayon intrinsèque R_0

$$R_0^2 = R^2 \ (1 + 2A_2 \ c \ M)$$

où A_2 désigne le second coefficient du Viriel ($A_2 = 6 \times 10^{-5}$ cm³ x mole x g⁻²). Il faut donc estimer la valeur de c*. Celle-ci peut l'être en comparant le volume occupé par une macromolécule (dimensions $R_{//}$ et $R_{\perp}$) au volume total offert aux macromolécules qui est, suivant les hypothèses faites pour le confinement, soit le volume total de la mésophase, soit le volume de l'eau de la phase. Remarquons que dans les cas usuels, la valeur de c* diminue lorsque le polymère est de poids moléculaire plus important.

Par exemple, pour des macromolécules de PEO seules dans l'eau, chaque pelote occupe un volume $\frac{4}{3}\pi R^3_{iso}$ avant interpénétration, et $c^* = \frac{M}{N_a \frac{4}{3} \pi R^3_{iso}} = \frac{M}{2,4 \ R^3_{iso}}$ (N_a désigne le nombre d'Avogadro). La détermination de R_{iso} pour chaque poids moléculaire a été réalisée par extrapolation, à concentration nulle (expériences de diffusion de neutrons aux petits angles par B. Cabane et R. Duplessix < 3 >) de mesures de rayon de giration.

Ce rayon de giration R_{iso} de pelotes de PEO seules dans l'eau varie comme $M^{0,63}$.

Le tableau 6 donne les valeurs de R_{iso} et de c* pour différentes masses moléculaires de PEO, seul dans l'eau :

M_{PEO}	860	1500	2000	5370	12870	38000	66000
R_{iso} ($\AA^3$)	8	12	14	26	45	90	120
c* (% en poids)	70	36	30	12,7	6	2	1,6

Les valeurs de c* étant calculées lorsque le polymère est seul dans l'eau, si nous supposons à présent que PEO est dissous dans les mésophases (qui comportent environ 30 % d'eau) et est confiné dans les lamelles d'eau, alors, les valeurs de c* sont considérablement abaissées : en effet, pour des macromolécules de masse moléculaire 38000, la valeur de c* n'est plus que de l'ordre de 0,02 x 0,30 = 0,6 %.

D'autre part, pour des concentrations en polymère inférieures à 1 % l'intensité diffusée par les macromolécules risque de devenir trop faible par rapport aux termes "parasites" : diffusion incohérente, bruit électronique du compteur, défauts de collimation. Le tableau 6 montre que les concentrations supérieures à 1 % ne sont acceptables que si $M \leqslant 12870$.

Enfin, il faut considérer les contraintes imposées par notre domaine de vecteurs de diffusion q : par exemple en géométrie de réflexion, les plus petits q utilisables sont de l'ordre de 3×10^{-2} $\AA^{-1}$ (dus aux défauts des échantillons, en particulier leurs bulles). Cette condition implique que le domaine de Guinier n'est utilisable que pour des polymères de masse moléculaire au plus égale à 5370.

Nous avons ainsi utilisé des polymères de masse moléculaire ne dépassant pas cette valeur et de concentrations au plus égales à 4 %.

5 - 2 - Corrélations entre macromolécules

La mesure des dimensions d'une macromolécule suppose que l'on puisse séparer dans la diffusion les termes correspondant à des interférences entre deux diffuseurs sur la même macromolécule, des termes correspondant à

des interférences entre deux diffuseurs sur deux macromolécules distinctes.

(i) - lorsque les positions des macromolécules sont peu corrélées (entre elles), cette séparation est relativement aisée : pour le cas usuel de solutions de macromolécules non chargées, une extrapolation à des concentrations petites (c tendant vers 0) permet d'obtenir la fonction de diffusion pour une macromolécule seule. En effet, lorsque N objets n'ont pas de position corrélées entre eux, l'intensité diffusée par ces N objets pouvant être considérés comme indépendants, vaut N fois l'intensité diffusée par un seul objet. A petites valeurs du vecteur de diffusion $\vec{q}$, l'intensité diffusée par une macromolécule s'écrit sous la forme d'un développement limité et pour des domaines (zone de Guinier) $qR \lesssim 1$, l'intensité se met sous la forme :

$$I(q) = I(0) \exp -q^2 R_G^2/3$$

où $R_G^2 = \frac{1}{\rho V} \int_V d^3r \, (\rho(\vec{r}) - \rho_{solvant}) \, r^2$

Ainsi, en traçant $\frac{1}{I}$ en fonction de q^2 sur la zone de Guinier $0 < qR \lesssim 1$, la pente linéaire de la droite obtenue nous permet de mesurer le rayon de giration de la macromolécule.

(ii) Par contre, lorsque les positions des macromolécules sont fortement corrélées, il n'est pas possible d'utiliser une telle procédure. Par exemple, si les centres de gravité des macromolécules occupent tous les sites d'un réseau, le spectre observé comportera uniquement des raies de diffraction du réseau.

Cette image décrit bien le genre de problèmes que poseraient des macromolécules strictement confinées dans les lamelles d'eau de la mésophase (la densité des brins de macromolécule est une fonction périodique de l'espace, suivant une direction normale aux lamelles et sa transformée de Fourier consiste en une série de raies de diffraction). Ainsi l'intensité diffusée à petits vecteurs de diffusion $\vec{q}$ ne suit pas la loi de Guinier et les dimensions d'une macromolécule individuelle ne sont pas mesurables directement à partir des spectres de diffusion, puisque l'analyse à une particule ne s'applique plus.

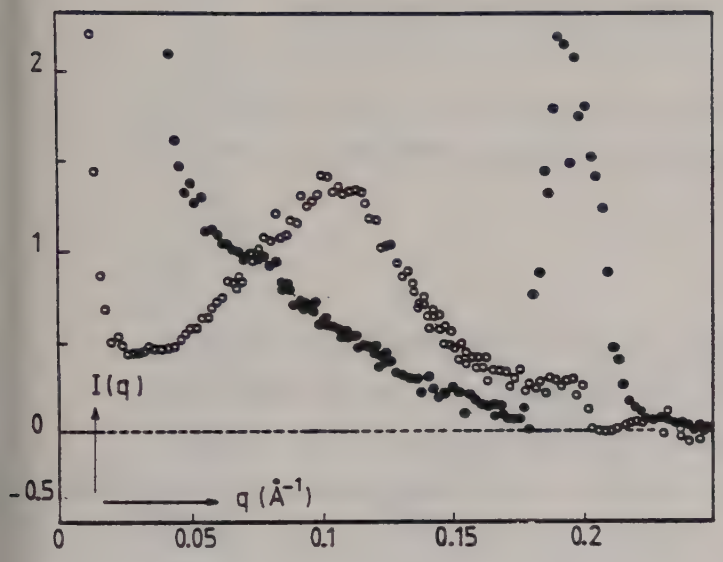


Figure 20a

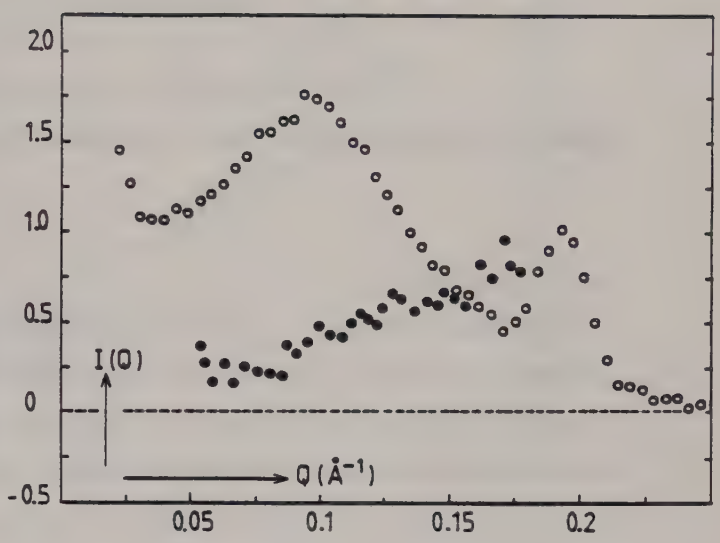


Figure 20b

Figure 20 : Spectres de diffusion neutronique pour des échantillons orientés (SDS 70 % PEO_{5000} 2 %) en géométrie de transmission : cercles (observation de vecteurs de diffusion parallèles aux plans des lamelles) et en géométrie de réflexion : points noirs (observation de vecteurs de diffusion normaux aux plans des lamelles).

A la figure 20a, le contraste de l'échantillon est D/H/D et la diffusion est principalement controlée par les macromolécules. A la figure 20b, le contraste de l'échantillon est D/H/82%H_2O+18%D_2O ; la densité de longueur de diffusion égalant celle de l'eau, la diffusion est dominée par les bicouches de SDS.

L'excès de diffusion observé avec l'échantillon de contraste D/H/D (figure 20a) est interprété comme un effet des macromolécules qui ne sont pas confinées dans des lamelles d'eau uniques.

5 - 3 - Résultats

5 - 3 - 1 - Mesure de $R_\perp$: macromolécules non confinées

Les figures 20a et b montrent les spectres de diffusion de mésophases lamellaires contenant des macromolécules de masse 5000 de concentration 2 % :

(i) - contrastes

Le contraste choisi a été celui pour lequel nous pouvons considérer que le polymère est "vu" (nous rappelons que nous ne possédons pas de PEO deutéré), à savoir D/H/D. Ce contraste n'est pas idéal, puisque la densité de longueur de diffusion n'égale pas entièrement celle de D_2O. Ainsi la fonction de diffusion de cet échantillon contient trois types de termes proportionnels respectivement à $(\rho_p - \rho_w)^2$, $(\rho_p - \rho_w)(\rho_s - \rho_w)$ et $(\rho_s - \rho_w)^2$. Par contre l'échantillon de contraste D/H/82%H_2O+18%D_2O a une fonction de diffusion ne comportant plus que des termes proportionnels à $(\rho_s - \rho'_w)^2$. La comparaison des deux figures montre un comportement non vu sur l'échantillon de contraste D/H/82%H_2O+18%D_2O où le polymère a un contraste nul.

(ii) - orientation des échantillons

Dans la géométrie de transmission (observation de vecteurs de diffusion parallèles aux lamelles), nous observons un anneau diffus traduisant des corrélations. Il est donc impossible, conformément à la discussion du § 5 - 2 de mesurer la dimension $R_{//}$ d'une macromolécule de PEO.
Dans la géométrie de réflexion (observation de vecteurs de diffusion normaux aux lamelles), il apparaît une diffusion supplémentaire avec l'échantillon où le polymère a un contraste non nul (D/H/D) et dont le comportement est du type Guinier : décroissance de l'intensité diffusée I(q) en fonction de q.

(iii) - traitement du domaine de Guinier

La fonction de diffusion de l'échantillon de contraste D/H/D ne comportant pas uniquement des termes proportionnels à $(\rho_p - \rho_w)$, nous avons soustrait la diffusion cohérente d'un témoin constitué d'un mélange de SDS perdeutéré et de D_2O (le choix de ce témoin a été discuté au § 4 - 2, partie B, chapitre 2).
La figure 21 montre la représentation de Zimm pour le domaine de Guinier. De la pente de la droite ($\frac{1}{I}$ en fonction de q^2), nous déduisons le rayon de giration des macromolécules dans une direction normale aux lamelles :

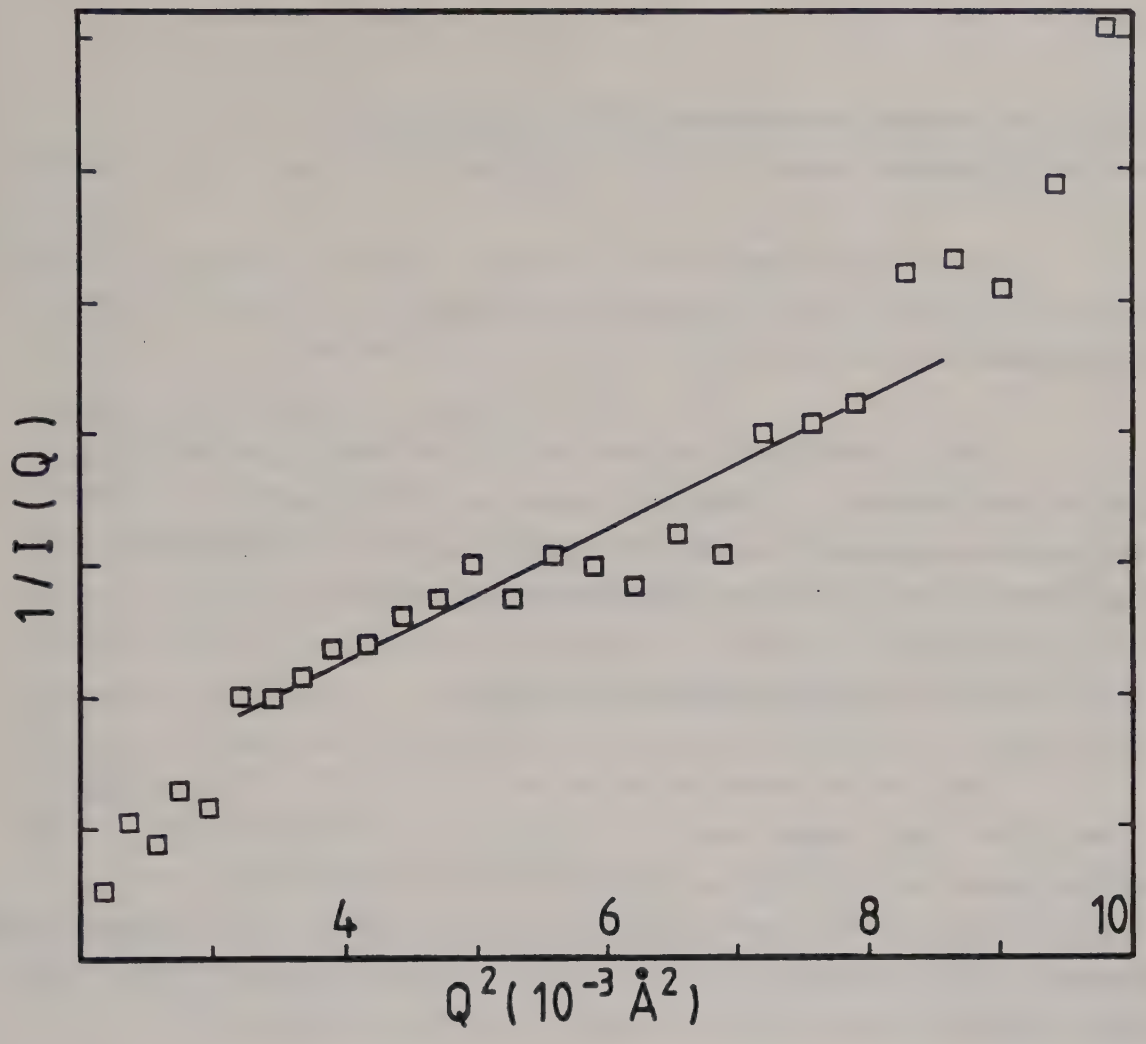


Figure 21 : Représentation de Zimm pour la diffusion supplémentaire montrée à la figure 20a pour un échantillon de contraste D/H/D. L'extrapolation linéaire conduit au rayon de giration qui décrit l'extension des macromolécules à travers les lamelles.

avec 2 % de PEO de masse moléculaire 5370 : $R_{\perp} = 18 \pm 3$ Å
avec 4 % de PEO de même masse : $R_{\perp} = 16 \pm 3$ Å

Pour des macromolécules "libres", en solvant aqueux, le rayon de giration est de l'ordre de 26 Å. Comparons également les valeurs mesurées $R_{\perp}$ à la demi-épaisseur des lamelles d'eau : $\frac{1}{2} d_w \cong 5$ Å et de SDS : $\frac{1}{2} d_s \cong 11$ Å.

Cette comparaison indique que les macromolécules de PEO_{5000} échappent au confinement à 2 dimensions ; leur extension normale aux plans des lamelles suggère que les brins d'une macromolécule sont distribués sur deux lamelles d'eau de part et d'autre d'une bicouche de SDS.

5 - 3 - 2 - Macromolécules confinées

Pour des polymères de poids moléculaire 860, 1500 et 2000, en phase lamellaire, leur comportement est différent du précédent. Dans la même gamme de vecteurs de diffusions, l'intensité décroît brutalement (pour $q \lesssim 0{,}03$ Å^{-1}, interprétée comme défauts de texture, bulles, ombre géométrique) puis remonte vers le premier ordre de diffraction. Ces macromolécules doivent donc être confinées dans une seule lamelle d'eau de la mésophase(*).

En conclusion, les résultats sont rassemblés dans le tableau 7

PEO protoné		SDS	eau	mesure $R_{G\perp}$
Masse	%	%	%	(Å)
5370	2	70deut	28deut	18 ± 3
	2	70deut	26prot + deut	non
	4	70deut	26deut	16 ± 3
2000	4	70deut	26deut	rien vu : confiné
1500	4	70deut	26deut	rien vu : confiné
860	4	70deut	26deut	rien vu : confiné

(*) On pourait objecter que ce n'est pas parce que I(q) ne décroît pas en fonction de q dans la zone de Guinier, que les macromolécules ne sont pas confinées. En effet, on pourrait imaginer que l'on soit "gêné" par l'aile du 1er ordre de diffraction. Ainsi si les termes dûs à $(\rho_p - \rho_w)^2$ sont faibles, la décroissance de l'intensité due à la contribution de ces termes peut être "masquée", gênée, par l'intensité due à $(\rho_p - \rho_w)(\rho_s - \rho_w)$ et $(\rho_s - \rho_w)^2$. Pour réfuter ce cas très improbable, il aurait fallu éteindre exactement le contraste du SDS avec l'eau,

Ainsi la transition d'un confinement à 2 dimensions, à un non confinement se produit pour des poids moléculaires de PEO entre M = 2000 et M = 5000.

6 - FACTEUR DE FORME DES LAMELLES

Lorsqu'il n'y a pas de polymère dans la phase lamellaire, nous savons que les molécules d'eau et celles de savon s'assemblent pour former un empilement régulier périodique de bicouches de SDS et de lamelles d'eau. Le profil de densité, qu'il soit électronique (obtenu par diffusion de R.X) ou de longueur de diffusion (obtenu par diffusion de neutrons) dans une direction normale aux plans des lamelles est accessible à partir des spectres de diffraction des lamelles.

Soit $\rho(z)$ un de ces profils et $F(q)$ sa transformée de Fourier à une dimension :

$$F(q) = \int_{-\infty}^{\infty} \rho(z) \cos qz \, dz$$

Un spectre de diffraction permet de mesurer deux grandeurs :

- les intensités relatives des ordres de diffraction qui sont proportionnels à $|F(q)|^2$
- la largeur relative de ces pics comparée à la résolution expérimentale.

Lorsque du polymère est introduit dans les lamelles, ces deux grandeurs peuvent être affectées, une variation dans les intensités relatives des ordres de diffraction signifiant que le profil de densité se modifie, tandis qu'une variation dans la largeur relative de ces ordres, signifie que le polymère provoque un désordre d'empilement.

---

situation impossible. Dans ce cas idéal, si le polymère n'est pas confiné, alors nous aurions observé une lente décroissance de l'intensité en fonction de q ; tandis que si le polymère est confiné, un pic de diffraction de Bragg apparaîtrait.

6 - 1 - Echantillons et géométries des expériences

(i) - Echantillons

Les contrastes utilisés sont rappelés au tableau 3 du chapitre 2, partie B.

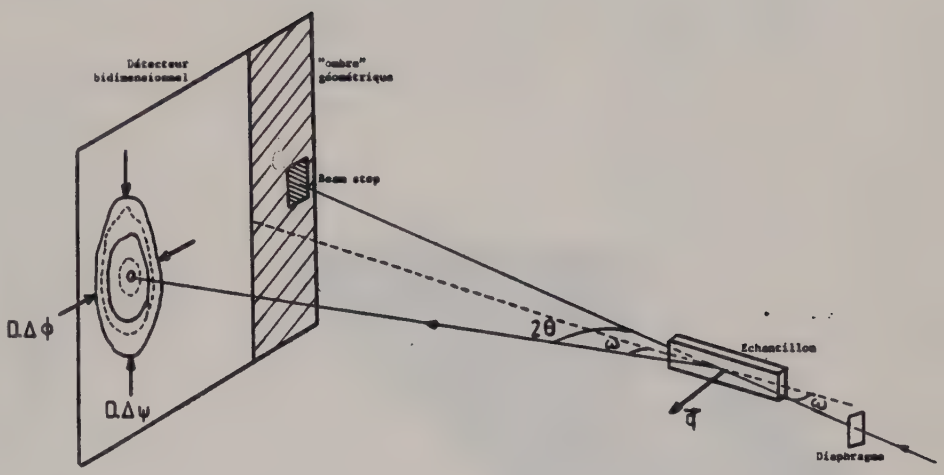
Plusieurs mésophases lamellaires ont été préparées avec la même concentration en SDS (70 %) ; dans certaines, une partie de l'eau de la mésophase a été remplacée par du polymère (PEO + eau = 30 %). Enfin, nous avons aussi préparé un échantillon en phase cristalline, de manière à comparer le facteur de forme des mésophases avec celui d'un système parfaitement ordonné.

(ii) - Géométrie des expériences

En expérience de diffraction de rayons X, les échantillons sont épais (≅ 1 mm) et donc non orientés. La collimation est ponctuelle. Les expériences ont été réalisées sur le montage de diffraction de rayons X de l'E.M.B.L. à l'institut Laüe Langevin. L'information qui nous intéresse ici est celle concernant les anneaux de diffraction (se reporter aux spectres du chapitre 2, partie A) qui sont dans la répétition 1 : 2 : 3 : 4 de la phase lamellaire (pour le cristal hydraté nous observons jusqu'à 8 ordres). L'intensité de ces ordres décroissant très vite, une microdensitométrie qui donne l'absorption des rayons X par le film ne permet pas d'obtenir des valeurs précises de l'intensité des ordres élevés. Aussi les expériences en diffraction de rayons X ont été principalement utilisées pour rechercher une désorganisation éventuelle de l'empilement des lamelles, en analysant la forme et en particulier la largeur des pics de diffraction.

En expérience de diffusion de neutrons, les échantillons sont minces et orientés (chapitre 1, § 2 - 2 - 3), car la décroissance de l'intensité sur les ordres de diffraction successifs est moins abrupte que celle d'échantillons non orientés. (explication au paragraphe suivant). La géométrie est celle de la réflexion du faisceau incident sur les lamelles de la mésophase. Un échantillon orienté diffractera, si le faisceau incident fait un angle ω avec les lamelles tel que $2 d \sin \omega = p \lambda$. Le centre du détecteur bidimensionnel (l'appareil D16 a été essentiellement utilisé pour ces mesures d'intensité relative des ordres de diffraction successifs) est alors

placé à une position $\gamma = 2\omega$. Ainsi, à chaque couple de positions échantillon orienté/ détecteur correspondant à la diffraction de Bragg par les lamelles, nous observons une tache sur le détecteur bidimensionnel. La figure 22 représente une vue du détecteur bidimensionnel D17, analysant l'intensité diffractée par le 1er ordre d'une mésophase lamellaire de composition SDS_d = 70,2 %, PEO_{2000} 4,1 % D_2O 25,7 %. La figure 23 représente le même ordre de diffraction en coupe iso-intensité. La tache de diffraction peut être caractérisée par ses dimensions : $D.\Delta\phi$ et $D.\Delta\Psi$ (D représente la distance échantillon-détecteur). L'interprétation de ces dimensions de tache est faite au paragraphe suivant.



6 - 2 - Résultats

6 - 2 - 1 - Désordre d'orientation des lamelles (texture)

Ce désordre ne peut être estimé qu'avec des échantillons orientés (donc en diffusion de neutrons).

La hauteur de la tache de diffraction de la figure 24 , caractérisée par $D.\Delta\Psi$ correspond à la désorientation des lamelles suivant un éventail représenté à la figure ci-après. Suivant l'importance de cette désorientation nous observerons une tache de diffraction plus ou moins haute. La valeur de $\Delta\Psi$ peut être estimée de l'ordre de 2° pour des échantillons en 0,1 mm ($\cong$ 10° pour ceux en 0,2 mm). Nous pouvons estimer d'une autre manière la désorientation de l'échantillon. En effet, si nous maintenons le détecteur

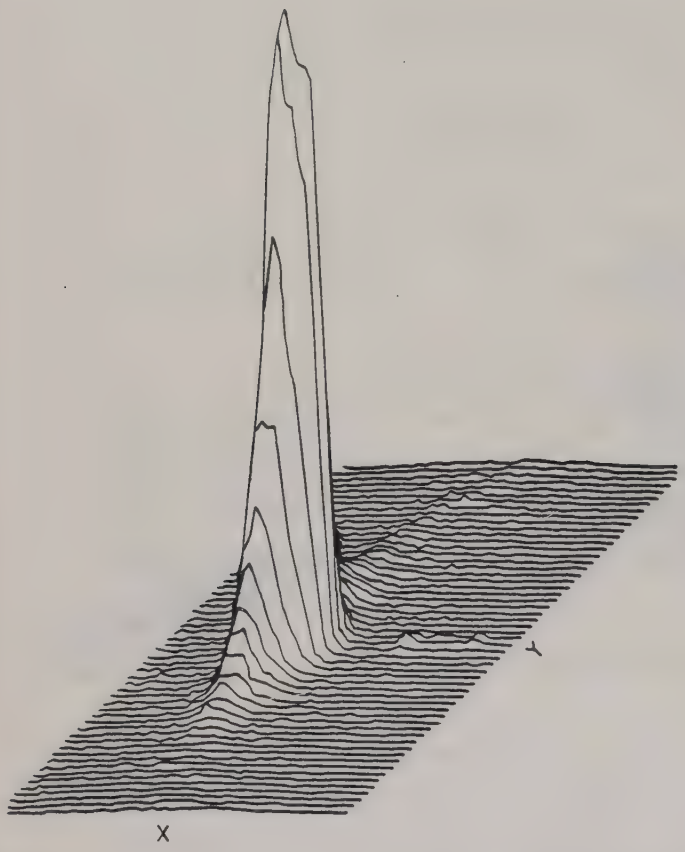


Figure 22 : Observation du premier ordre de diffraction pour une mésophase orientée de composition SDS_d 70,2 %, PEO_{2000} 4,1 %, D_2O 25,7 %
(épaisseur de l'échantillon : 0,1 mm ; géométrie de réflexion ; température 65°C)

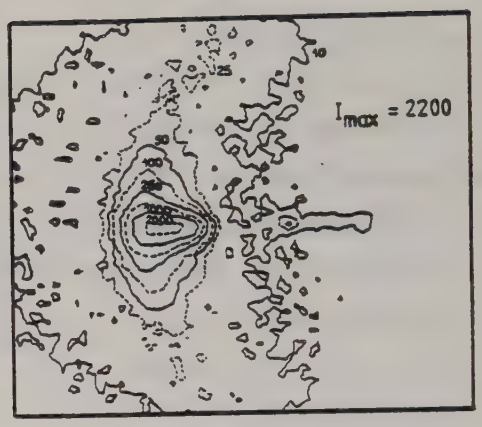


Figure 23 : Coupe iso-intensité de la figure 22

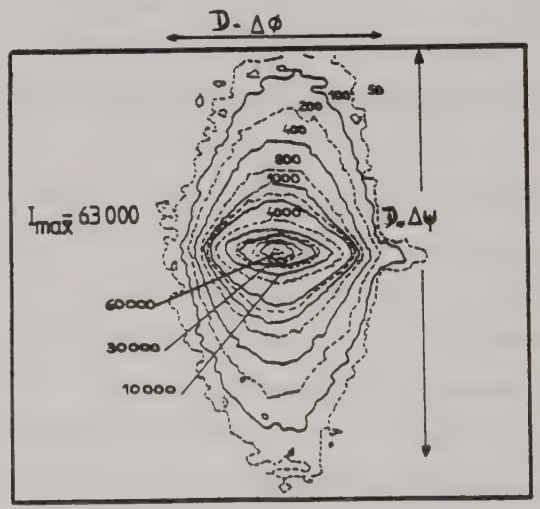
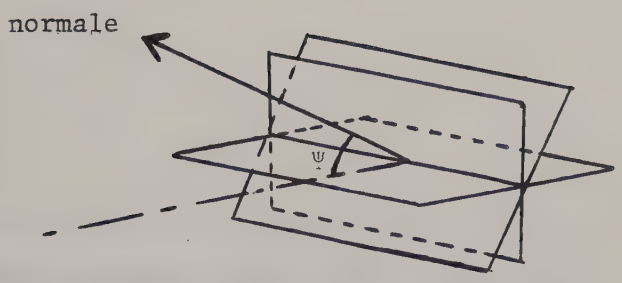


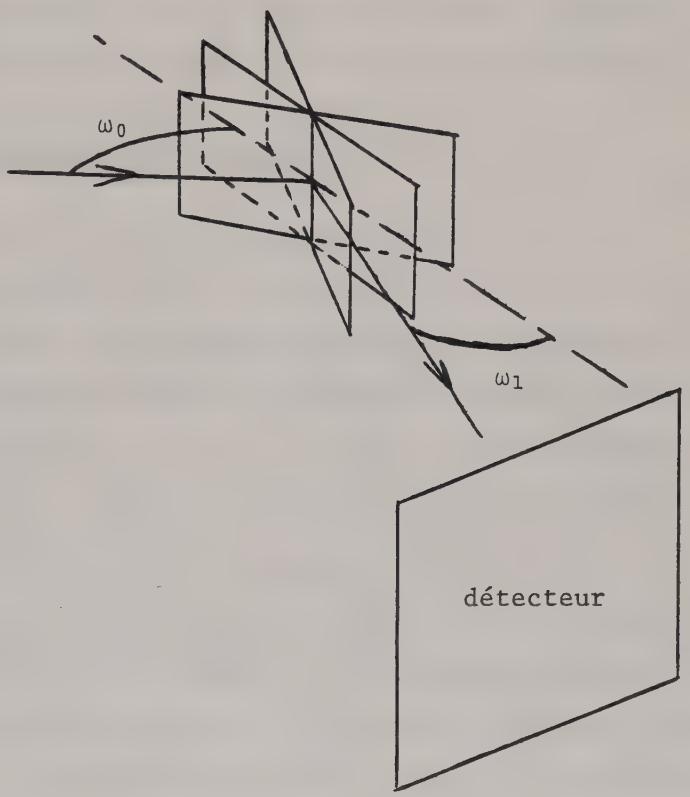
Figure 24 : Carte iso-intensité du détecteur D17 pour une mésophase orientée de composition SDS_d 70 % ; PEO_{5000} 2 % ; D_2O 28 %
Observation du premier ordre de diffraction
(épaisseur de l'échantillon : 0,2 mm ; géométrie de réflexion ; température 65°C)



Désignons par Ψ l'angle entre la normale à la lamelle qui diffuse et le plan horizontal ; cette lamelle diffusera également et donnera une tache de diffraction située sur le détecteur un peu plus haut.

à une position fixe γ et si nous faisons varier l'angle incident ω_0 du faisceau de neutrons sur l'échantillon, seules les lamelles correspondant à des angles de diffusion $2\theta = \omega_0 + \omega_1$ diffracteront suivant la relation de Bragg. Par cette courbe de cristal tournant (rocking curve) nous obtenons également une estimation de la désorientation des lamelles. Nous avons mesuré, sur l'appareil D16 la largeur à mi-hauteur de cette courbe, et $\Delta\omega \cong \Delta\Psi \cong 2°$ (resp 10°) pour des échantillons en 0,1 mm (resp. 0,2 mm) d'épaisseur.

La désorientation des lamelles est donc isotrope dans l'espace et faible.



6 - 2 - 2 - Désordre de répétition des lamelles (structure)

Avec des échantillons orientés, la largeur des taches de diffraction $D.\Delta\phi$ peut donner accès au désordre d'empilement des lamelles. Sur l'appareil D17, il est vain de vouloir estimer ce désordre, puisque la largeur des taches de diffraction correspond à la résolution expérimentale dominée par la forte distribution de longueur d'onde du faisceau incident de neutrons ($\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = 10$ %). Sur l'appareil D16, les taches de diffraction ont des largeurs qui ont été trouvées correspondantes à la résolution expérimentale $\frac{\Delta q}{q} \cong 10^{-2}$.

En expérience de diffraction de rayons X, vues les possibilités de modifier facilement la distance échantillon - détecteur et de collimater de

manière très serrée, nous pouvons obtenir une meilleure résolution. Comme indiqué au § 3 de ce même chapitre, nous avons cherché si les ordres successifs ne s'élargissaient pas, ou s'ils n'étaient pas composés de plusieurs raies fines. Aucun de ces comportements n'a pu être mis en évidence, avec une résolution de $\Delta q = 2.\ 10^{-3}\ \mathring{A}^{-1}$.

Ainsi, quel que soit le contraste utilisé, aucun élargissement des ordres de diffraction n'est observé : un tel élargissement qui croîtrait comme la racine carrée de l'ordre observé, correspondrait à un désordre d'empilement, de répétitions des lamelles. Rien de tel n'est observé ici.

6 - 2 - 3 - Profil de densité des lamelles (structure)

Les intensités relatives des ordres de diffraction ont été mesurées avec des échantillons orientés en expérience de diffusion de neutrons. Le gain en intensité avec un échantillon orienté, comparé avec le même échantillon non orienté est considérable. En effet, un échantillon totalement désorienté diffracte comme une poudre de Debye-Scherrer. Le nième ordre de diffraction de vecteur de diffusion q, aura son intensité répartie dans l'espace réciproque sur une coquille sphérique de surface $4\pi q^2$ et d'épaisseur δq (due à la résolution expérimentale). Pour un échantillon orienté, l'intensité diffractée pour le nième ordre se répartira sur un pavé de surface $(\Delta q)^2 \cong (\frac{4\pi}{\lambda}\ \Delta\Psi)^2$ d'épaisseur δq. Le gain en intensité, obtenu avec un échantillon orienté, par rapport à un non orienté est proportionnel à $(\frac{q}{\Delta q})^2$. Ce gain devient considérable pour les ordres élevés (puisque Δq garde la même valeur quel que soit l'ordre de diffraction). Ceci nous permet d'observer ainsi jusqu'à 6 ordres pour des mésophases SDS/PEO/eau, alors qu'en non orienté, nous n'observons que 2 ordres et faiblement le 3ème (longue accumulation).

Ainsi nous nous sommes intéressés uniquement aux facteurs de structure obtenus avec différents contrastes en diffusion de neutrons. Après corrections géométriques d'éclairement de l'échantillon (cf § 3 - 3 de la partie B du chapitre 2), nous avons calculé l'intensité dans l'aire de chacune des taches de diffraction et déduit l'intensité relative des ordres de diffraction successifs. Les résultats sont rassemblés au tableau 8 et à la figure 25.

Pour un système composé de multicouches, le facteur de forme peut généralement s'analyser comme une fonction oscillante compliquée, sur laquelle

Tableau 8 : Intensités des ordres de diffraction de la périodicité des lamelles

Echantillon / Ordre	sans polymère H_2O	PEO 6 % (M = 5370) H_2O	sans polymère D_2O	PEO 4 % (M = 5370) D_2O	PEO 6 % (M = 5370) D_2O	PEO 6 % (M = 38000) D_2O	Cristal hydraté de SDS_d + D_2O
1	1	1	1	1	1	1	1
2	1.14×10^{-1}	1.22×10^{-1}	1.23×10^{-1}	1.9×10^{-1}	2×1^{-1}	1.06×10^{-1}	1
3	7×10^{-4}	1.9×10^{-3}	9.6×10^{-4}	3×10^{-3}	1.8×10^{-3}	1.12×10^{-3}	2.9×10^{-2}
4	1.9×10^{-4}	1.16×10^{-3}	4.0×10^{-4}	7×10^{-4}	6.7×10^{-4}	2.8×10^{-4}	1×10^{-1}
5	1.4×10^{-4}	1.18×10^{-3}		9×10^{-4}	5.7×10^{-4}	3.7×10^{-4}	1.8×10^{-2}
6	1.8×10^{-4}			5.8×10^{-4}	6×10^{-4}	3.3×10^{-4}	3.7×10^{-3}
7							1.75×10^{-2}
8							1.9×10^{-3}

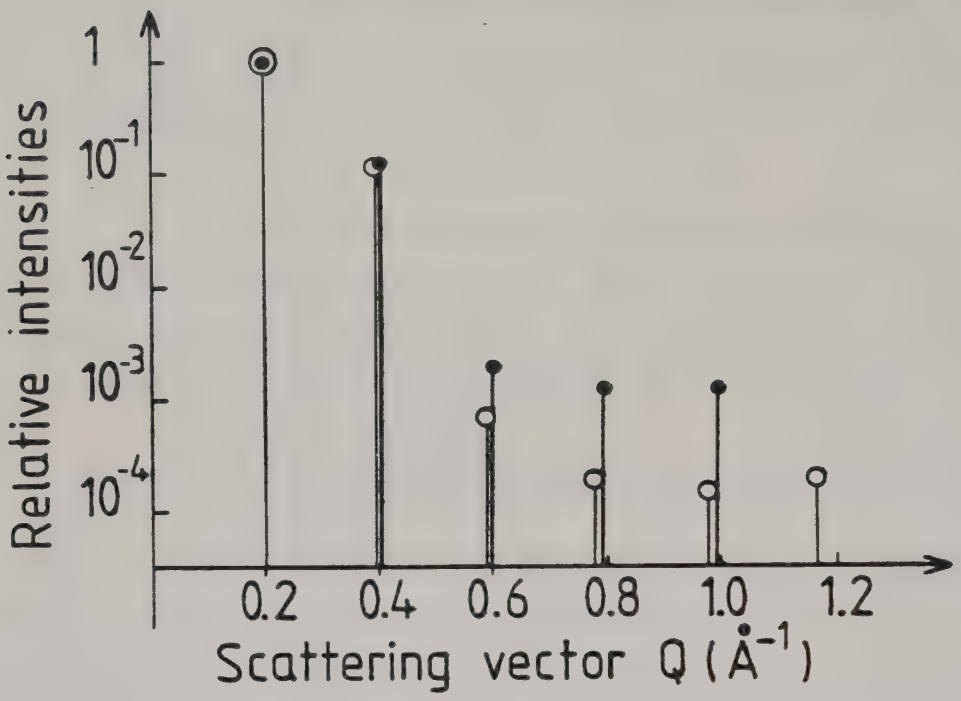


Figure 25 : Intensités relatives des ordres de diffraction de la périodicité des lamelles (mesurées sur l'appareil D16 à l'Institut Laüe Langevin à Grenoble).
Les compositions des échantillons en phase lamellaire sont :
cercles : SDS_d 70 % ; H_2O 30 %
points noirs : SDS_d 70 % ; PEO_{5370} 6 % ; H_2O 24 %

se superpose une décroissance exponentielle. En première approximation, la fonction oscillante est associée à la forme de $\rho(z)$ pour un système parfaitement ordonné, tandis que la décroissance exponentielle correspond au désordre de position (sur l'axe z) des molécules -désordre provoquant un élargissement de la fonction $\rho(z)$ en comparaison avec celle obtenue pour un système parfaitement ordonné.

Cette analyse correspond assez bien à nos résultats :

α - <u>décroissance exponentielle</u>

Pour le cristal hydraté, nous observons un facteur de forme décroissant beaucoup plus lentement que pour les mésophases : la fonction oscillante en ressort davantage. Pour un tel système ordonné, le profil de densité de longueur de diffusion, dans une direction normale aux plans des lamelles, peut se calculer par la série de Fourier :

$$\rho(z) = \frac{2}{d} \sum_{q_i=q_1}^{q_n} F(q_i) \cos q_i z$$ où q_i désigne le vecteur de diffusion du $i^{ème}$ ordre de diffraction, $F(q_i)$ étant son facteur de structure, de signe ± 1 et d désigne la périodicité des lamelles.

Pour une mésophase, le désordre des positions z des molécules produit un élargissement de la fonction $\rho(z)$, par rapport à un système parfaitement ordonné. On peut considérer que la distribution des positions z des molécules de SDS ou des groupes d'atomes peut être décrite comme ayant un profil Gaussien : $g(z) = \frac{1}{\nu\sqrt{\pi}} \exp - \left(\frac{z - z_0}{\nu}\right)^2$
où ν est la demi-largeur (à 1/e) de la distribution et z_0 la position moyenne de la molécule. Considérons un diffuseur (groupe d'atomes de la molécule ou la molécule de SDS elle-même) de longueur de diffusion b et dont la position moyenne est z_0. Le facteur de forme de l'ensemble de ces diffuseurs est :

$$\int_{-\infty}^{\infty} b\, g(z) \cos qz\, dz = b \exp - \left(\frac{\nu q}{2}\right)^2 \cos qz_0$$

Le profil de densité se calculera comme :

$$\rho(z) = \frac{2}{d} \sum_{q=q_1}^{q_n} F(q) \exp - \left(\frac{\nu q}{2}\right)^2 \cos qz$$

Il apparaît donc, par rapport au cristal hydraté (système ordonné) un facteur d'atténuation exp - $(\frac{\nu q}{2})^2$ pour une mésophase. Pour évaluer la demi-largeur ν de la distribution gaussienne des positions z des groupes d'atomes ou molécules de SDS, nous avons comparé les résultats obtenus à partir du cristal hydraté et des mésophases sans polymère. Aux fortes valeurs du vecteur de diffusion, nous trouvons un facteur d'atténuation exp - $(\frac{\nu q}{2})^2$ de l'ordre de 1/25 (à q = 1,2 $\mathring{A}^{-1}$) ce qui correspond à une demi-largeur de la distribution gaussienne des positions z des groupes d'atomes ou molécules de SDS de ν = 3 $\mathring{A}$.

β - Variation de ρ(z) avec la composition et la contraste utilisés

Les intensités relatives sont modifiées par la présence de PEO dans la mésophase.

(i) - considérons les échantillons de fort contraste, faits de SDS_d et de H_2O : les valeurs des intensités des ordres élevés sont beaucoup plus importantes dans une mésophase contenant du PEO, que dans la pure mésophase. Ceci indique que les macromolécules dissoutes changent le profil de densité de longueur de diffusion ρ(z). Avec ce contraste, le niveau de ρ(z) pour les lamelles d'eau n'est pratiquement pas affecté par la présence de PEO. Ainsi l'effet de PEO doit provoquer un changement dans la région interfaciale entre les molécules de SDS et d'eau, soit en changeant l'épaisseur de cette région, soit en déformant sa géométrie (courbure de l'interface) ou les deux.

(ii) - considérons à présent des échantillons de même composition, mais de contraste différent. Les intensités relatives des différents ordres de diffraction changent :

. pour des mésophases pures SDS/eau, il suffit de comparer les intensités obtenues avec des lamelles d'eau protonées (H_2O) ou deutérées (D_2O).
. ce même effet est observé pour des mésophases contenant du PEO.

Cet effet n'est pas surprenant. En effet, à faible contraste, tel que SDS_d/D_2O, le profil de ρ(z) ne peut pas être approximé comme une fonction créneau à une seule marche, prenant une valeur constante dans les lamelles d'eau et une autre valeur dans les bicouches de SDS : il faut considérer les variations de ρ(z) à l'intérieur des bicouches de SDS, puisque les groupes polaires $-SO_4Na$ et $-CD_3$ ont des densités de longueur de diffusion différents des groupes $-CD_2$ (cf tableau 3 du chapitre 2, partie B). Le profil de densité de longueur de diffusion

n'est donc pas le même que celui obtenu à fort contraste.

Pour aller plus loin, la discussion requiert l'utilisation d'un procédé qui assigne une phase aux valeurs de $F(q_i)$, puis calcule $\rho(z)$ par transformée de Fourier, et ensuite vérifie la consistance de l'attribution de la phase. Ce calcul est en cours et ne peut être exposé ici.

7 - ORDRE ORIENTATIONNEL DES MOLECULES D'EAU ET DE SDS

Dans ce paragraphe, nous discutons des résultats des expériences de Résonance Magnétique Nucléaire sur le deutérium, mesurant l'ordre orientationnel des molécules D_2O et des groupes $-CD_2$ et $-CD_3$ des chaînes des molécules de SDS.

7 - 1 - Ordre orientationnel des molécules de SDS

Il est possible, en deutérant les chaînes carbonées des molécules de surfactant d'étudier le comportement des différents groupes $-CD_2$ et $-CD_3$ en R.M.N. et de calculer l'évolution du paramètre d'ordre orientationnel du SDS le long de la chaîne, puisque conformément au § 4 - 2, partie C, chapitre 2, chaque groupe $-CD_2$ ou $-CD_3$ donne un dédoublement de raies dont l'espacement est :

$$\Delta\nu = \nu_Q \, S_{\substack{CD_2 \\ \text{ou } CD_3}} \, (3\cos^2\phi - 1)$$

où S_{CD_2} (resp S_{CD_3}) définit le paramètre d'ordre orientationnel du groupe $-CD_2$ (resp $-CD_3$) et ϕ est l'angle relatif à l'orientation du cristallite avec le champ magnétique extérieur $\vec{H}_0$ (pour un échantillon non orienté, un spectre de poudre dû à la distribution des espacements $\Delta\nu$ est observé ; cette distribution a des pics pour $\phi = \pm \pi/2$ et $\Delta\nu = \frac{\nu_Q}{2} S_{\substack{CD_2 \\ \text{ou } CD_3}}$)

7 - 1 - 1 - Généralités

La figure 26 montre un spectre de R.M.N. sur le deutérium de molécules perdeutérées dans une mésophase lamellaire non orientée. Ce spectre est une superposition de 12 doublets de raies correspondant à chaque groupe CD_2 et CD_3 d'une molécule de SDS. On sait que les valeurs de S_{CD_2} décroissent

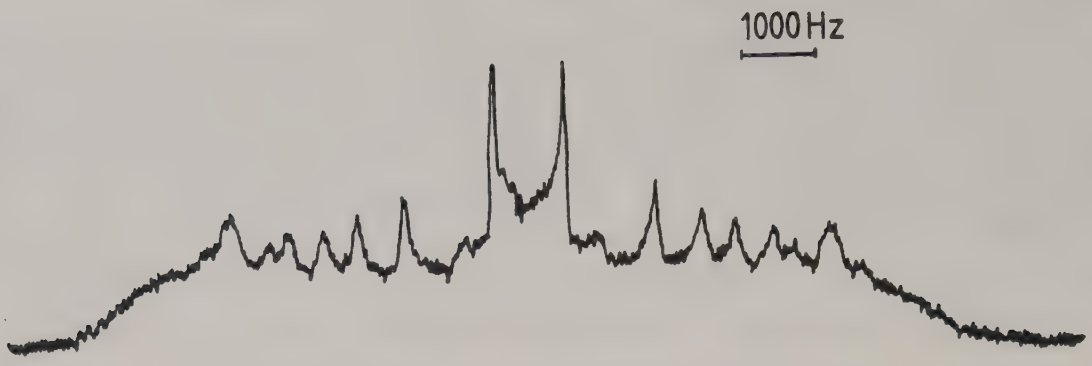


Figure 26 : Spectre de Résonance Magnétique Nucléaire sur le deutérium pour une mésophase lamellaire composée de molécules SDS perdeutérées (SDS_d 70,1 %) et d'eau (H_2O 29,9 %)
La température est de 65°C.

monotonement à partir de la tête de la molécule de SDS jusqu'à la queue de chaîne <14 >. Ceci permet la reconnaissance de tous les doublets résolus, c'est-à-dire ceux correspondant aux 6 derniers carbones de la chaîne. Les doublets, correspondant aux carbones près de la tête ont de larges espacements, de valeurs comparables, aussi ils ne sont pas résolus.

L'étude systématique de l'évolution du paramètre d'ordre orientationnel le long de la chaîne de SDS, ainsi que son interprétation a été faite par Mély < 14 >, aussi ne rappelerons nous que les principaux résultats pour la compréhension ultérieure de notre étude.

Deux effets principaux expliquent la valeur des paramètres d'ordre : le désordre dans la bicouche de SDS et la géométrie des interfaces SDS/eau.

Pour une chaîne non soumise à des contraintes créées par ses voisines, l'accroissement de mobilité est le même à chaque chaînon supplémentaire, et l'espacement quadrupolaire décroîtrait d'une manière exponentielle en fonction du numéro du chaînon. En fait la courbe obtenue (Figure 27) montre un "plateau" pour les six premiers carbones de la chaîne paraffinique. Cette forme particulière de la courbe, indique que la mobilité des chaînes paraffiniques est limitée par celle des voisines dans des mésophases .

Le désordre du milieu paraffinique des lamelles de SDS, augmente avec la surface moyenne par molécule A à l'interface eau-amphiphile (A augmente par dilution (*) ou par chauffage) exprimant qu'il y a une augmentation de l'encombrement latéral des molécules autour de leur axe moléculaire long. En ce qui concerne :

- les chaînons proches de la tête polaire : le paramètre d'ordre, exprimant l'ancrage de la molécule à l'interface dépend peu de A.

(*) les paramètres d'ordres diminuent d'environ de moitié lorsque l'on passe d'une phase lamellaire à une phase constituée de cylindres. Ceci ne peut être expliqué uniquement par l'augmentation de la surface par tête polaire A. Il faut faire intervenir la diffusion translationnelle des molécules de SDS le long de l'interface (cf remarque du § 4 - 2, partie C, chapitre 2). Cette remarque montre l'importance que joue la géométrie des interfaces.

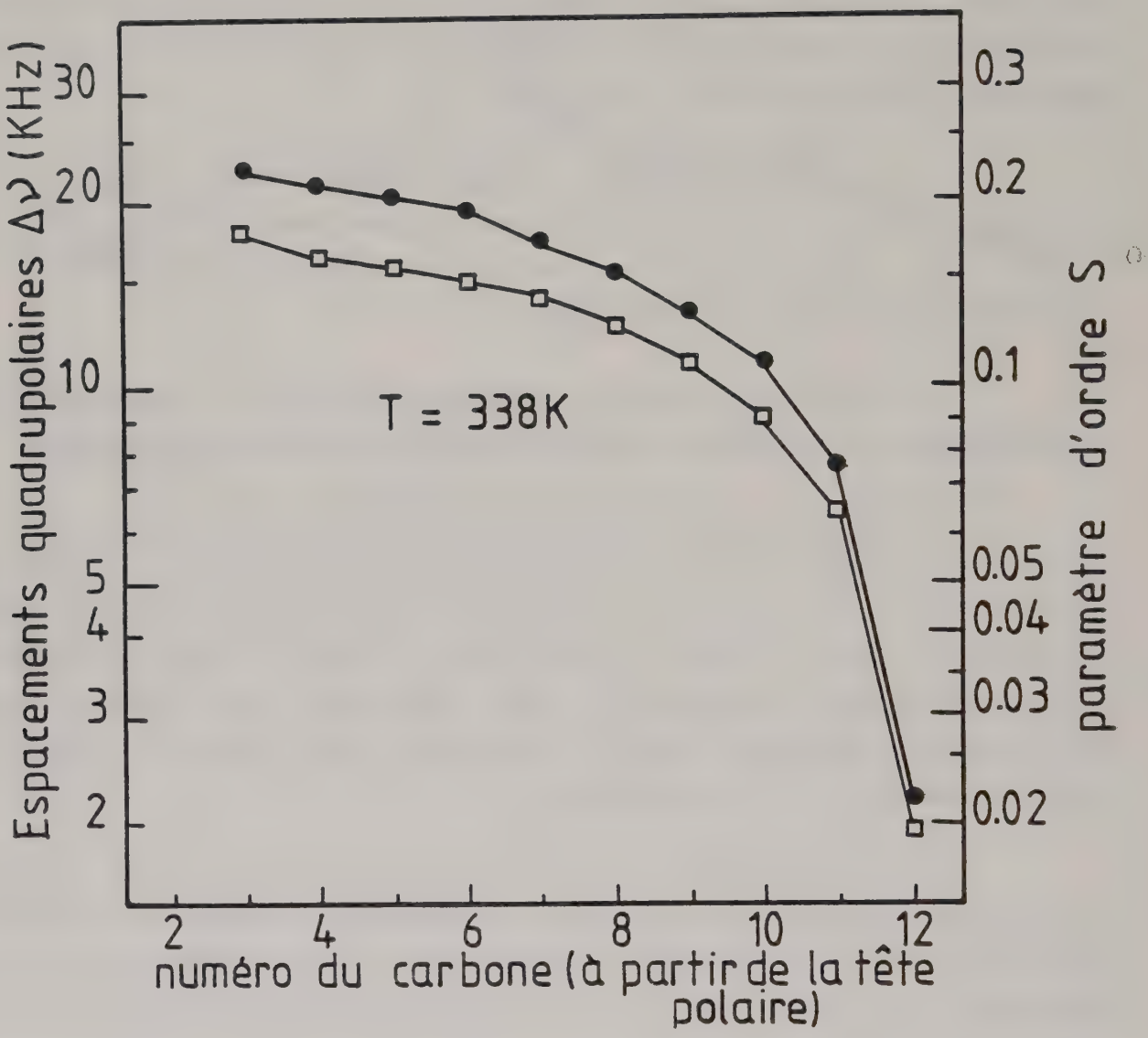


Figure 27 : Profils des paramètres d'ordres orientationnels de mésophases lamellaires contenant des molécules SDS perdeutérées. Le paramètre d'ordre pour chaque groupe $-CD_2$ ou $-CD_3$ est déduit de la valeur de l'espacement du doublet correspondant, mesurée dans les spectres RMN (figures 26 et 29)

carrés : SDS_d 70,1 % ; H_2O 29,9 %

points noirs : SDS_d 70,0 % ; PEO_{38000} 6,0 % ; H_2O 24,0 %

Les paramètres d'ordre orientationnel des six premiers groupes $-CD_2$ de la chaîne paraffinique ont été estimés, car les doublets correspondants dans les spectres RMN sont mal résolus.

- les chaînons centraux : ils ont des paramètre d'ordre voisins (plateau de la courbe) exprimant que les désorientations des groupes $-CD_2$ sont limitées par la proximité des autres chaînes. Si A augmente, le désordre croît rapidement et le plateau disparait.

- les chaînons terminaux : leur paramètre d'ordre est faible, car le volume libre provenant des extrémités est important ; le désordre augmente considérablement avec A.

En conclusion, les paramètres d'ordre orientationnels dépendent de deux facteurs : la géométrie des interfaces (une interface courbée diminue le paramètre d'ordre) et le désordre moyen des chaînes de SDS, qui est relié à l'épaisseur des bicouches de SDS (le désordre augmente avec A, lui-même proportionnel à $1/d_s$).

7 - 1 - 2 - Etude du paramètre d'ordre orientationnel du groupement $-CD_3$

Nous possédons des molécules de SDS deutérées sélectivement sur le méthyl. L'étude du paramètre d'ordre orientationnel de ce groupement permet de nous renseigner sur une éventuelle modification des couches centrales des bicouches de SDS, lorsque des macromolécules de PEO sont dissoutes dans la phase lamellaire.

Cette étude, réalisée avec des échantillons non orientés (spectres de poudre) a été effectuée sur une gamme de températures d'une douzaine de degrés (342 à 330 K). Le paramètre d'ordre diminue lorsque la température de l'échantillon augmente, ce qui signifie que chaque chaîne de SDS se raccourcit (d_s diminue ou A augmente), augmentant le nombre de configurations repliées des chaînes.

(i) - Evolution de S_{CD_3} sur l'axe SDS/eau (pas de polymère)

Une augmentation très régulière de l'ordre de 25 % pour $\Delta\nu$ est observée lorsque l'on se déplace entre les deux limites d'existence de la phase lamellaire (69 % à 82 % de SDS). Ceci est consistant avec les résultats de diffraction de rayons X, puisque au fur et à mesure qu'il y a moins d'eau les bicouches de SDS s'épaississent. La figure 28 donne la variation de $\Delta\nu$ en fonction de d_s^2. Une droite optimise assez bien cette variation, bien que la

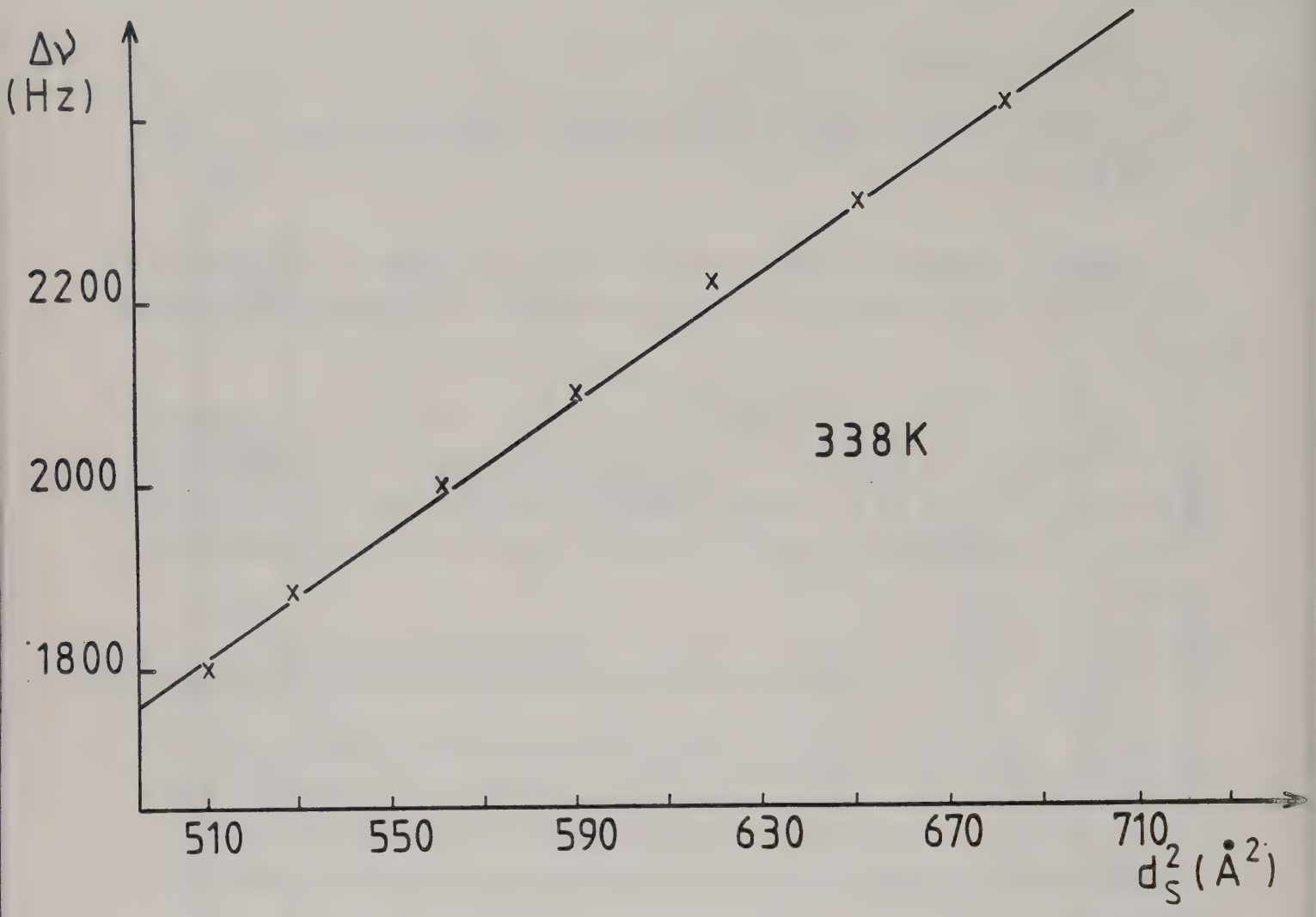


Figure 28 : Evolution de l'espacement quadrupolaire $\Delta\nu$ des méthyls $-CD_3$ en fonction de d_s^2, (d_s désigne l'épaisseur des bicouches de SDS) pour des mésophases lamellaires sans polymère PEO.

théorie ne prévoie pas un tel comportement pour les chaînons en bout de chaîne (le paramètre d'ordre orientationnel S est proportionnel à $1/A^2$ donc à d_s^2 pour des chaînons centraux < 15 >).

(ii) - Evolution de S_{CD_3} en présence de macromolécules dissoutes

. Le résultat le plus frappant est que S_{CD_3} est insensible à la masse moléculaire de PEO dissous dans les mésophases. Cette étude a été réalisée pour des macromolécules de masse moléculaire variant entre 860 et 66 000.

. A masse moléculaire donnée, (expérience réalisée systématiquement avec M = 5 000 et M = 40 000) lorsque nous remplaçons l'eau par du polymère, nous trouvons que le paramètre d'ordre du groupement $-CD_3$ augmente. Cette augmentation est d'au plus 20 % (à SDS = 70 % quand on dissous 7 % de PEO, l'augmentation est de 18 %). Conformément au paragraphe précédent, les lamelles de SDS doivent légèrement s'épaissir.

De cette étude, deux points essentiels ressortent :

- Les macromolécules ont peu d'influence sur le plan médian des bicouches de SDS.
- Lorsque du PEO remplace de l'eau, les lamelles de SDS s'épaississent (conclusion valable pour $M \geqslant 5\,000$).
  Ceci va à l'encontre de l'hypothèse d'un confinement total des macromolécules de PEO dans les lamelles d'eau (cf § 2 - 2 de ce même chapitre) et conforte les résultats du § 5.

7 - 1 - 3 - Etude des chaînons centraux

L'étude préalable du paramètre d'ordre orientationnel S_{CD_3} permet de repérer de proche en proche les raies et de les attribuer tant qu'elles sont résolues (c'est-à-dire tous les chaînons sauf ceux près de la tête) aux groupes $-CD_2$ de la chaîne de SDS perdeutérée (nous ne possédons pas de molécules SDS deutérées sélectivement sur un chaînon particulier de la chaîne).

La figure 29 montre un spectre de R.M.N. sur le deutérium pour une mésophase contenant des macromolécules dissoutes.

Les résultats sont tout à fait similaires à ceux du paragraphe

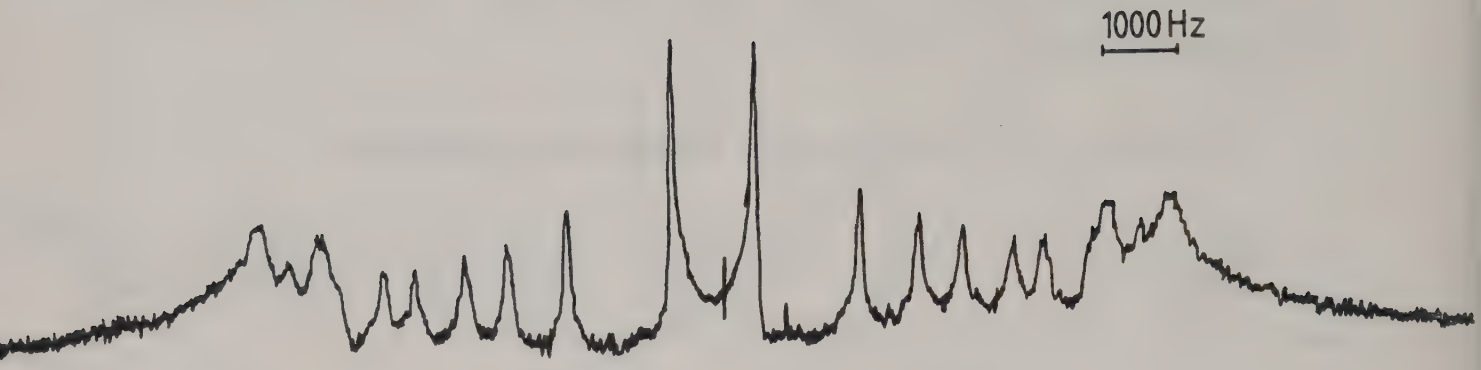


Figure 29 : Spectre de Résonance Magnétique Nucléaire sur le deutérium pour une mésophase lamellaire composée de molécules SDS perdeutérées (SDS_d 70,0 %), de polyoxyéthylène (PEO_{38000} 6,0 %) et d'eau (H_2O 24,0 %). La température est de 65°C.

précédent : les paramètres d'ordre des six derniers groupements $-CD_2$ de la chaîne varient de la même manière que le paramètre d'ordre du méthyl $-CD_3$, que ce soit en fonction de la concentration en PEO ou de la masse moléculaire des macromolécules (insensibilité de la masse moléculaire dans les résultats).

Ainsi, les chaînes macromoléculaires perturbent peu l'intérieur des bicouches de SDS. Il n'y a donc pas de modification importante de la courbure moyenne des interfaces (du style création de pores, ...).

7 - 2 - Ordre orientationnel des molécules d'eau

Une mésophase lyotrope, du fait de la géométrie des interfaces savon/eau conduit à une anisotropie moyenne des orientations des molécules d'eau. La résonance des molécules de D_2O dans un tel milieu anisotrope montre un spectre où les niveaux Zeemann sont modifiés par des effets quadrupolaires. La grandeur de ces effets quadrupolaires se traduit par une séparation de raies dont l'espacement vaut (chapitre 2, partie C) :

$$\Delta\nu = \frac{\nu_Q}{2} \cdot \frac{n_{\text{adsorbées}}}{n_{\text{adsorbées}} + n_{\text{libres}}} \cdot \left\langle \frac{3\cos^2\theta'(t) - 1}{2} \right\rangle \quad \text{(échantillon non orienté)}$$

où θ' est l'angle fait avec l'axe de symétrie $\vec{n}$ d'un cristallite et la liaison O—D d'une molécule d'eau adsorbée, et $n_{\text{adsorbées}}$ (resp. n_{libres}) désigne le nombre de molécules d'eau adsorbées (resp. libres) pendant la mesure.

7 - 2 - 1 - Etude pour des pures mésophases SDS/eau

La figure 30 donne la variation de l'espacement des raies des spectres de poudre en fonction de la concentration en poids de SDS. Nous remarquons que $\Delta\nu$ augmente quand la quantité d'eau diminue. D'après les expériences de diffraction de rayons X, nous connaissons également les valeurs des épaisseurs d_w des lamelles d'eau. Celles-ci diminuent d'épaisseur lorsqu'il y a moins d'eau dans la mésophase. Le sens de la variation de $\Delta\nu$ est donc consistant avec celui de d_w. Nous n'irons pas plus loin quantitativement, car différents effets peuvent intervenir pour expliquer l'augmentation de l'espacement entre raies, affectant à la fois la population d'eau adsorbée, que l'orientation de ces mêmes molécules.

En effet, la grandeur de cet espacement de raies, peut provenir

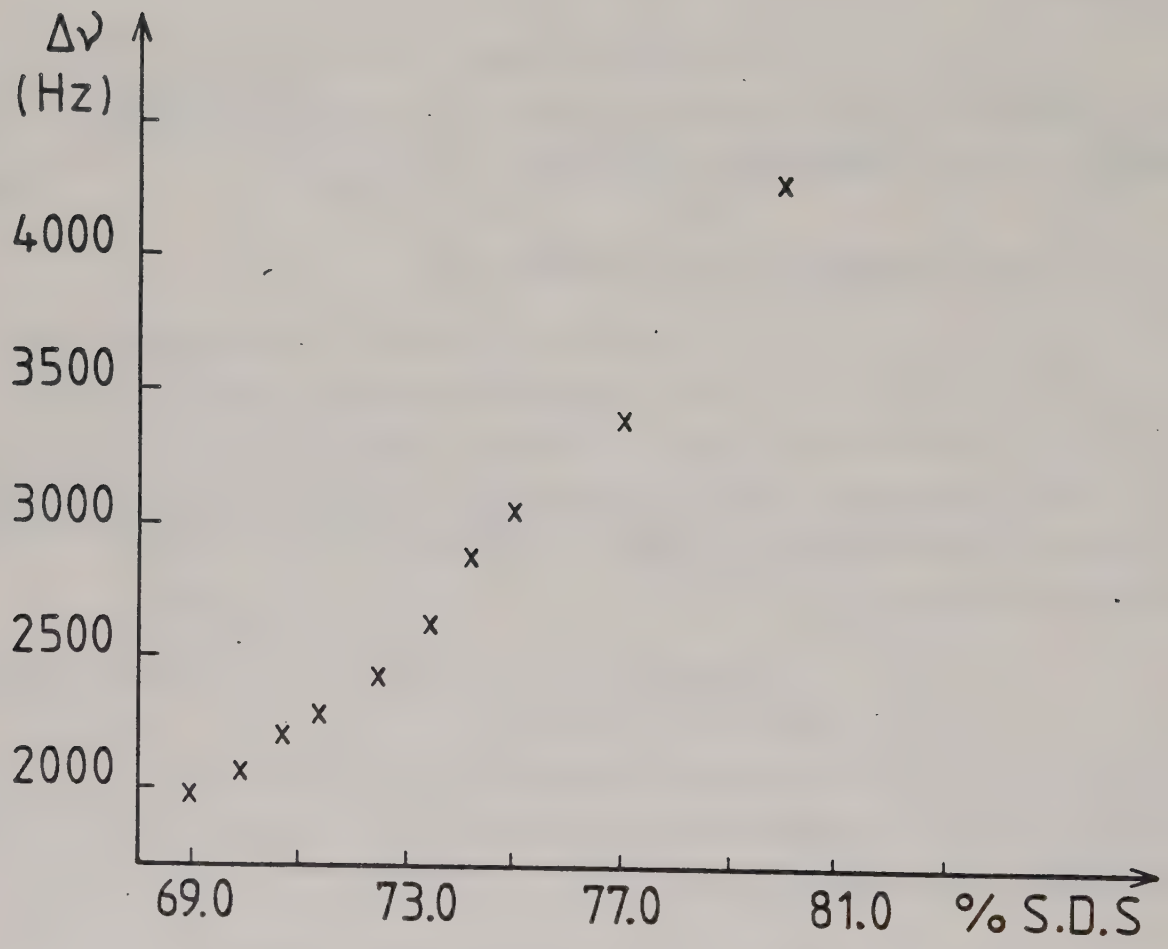


Figure 30 : Evolution de l'espacement quadrupolaire $\Delta\nu$ de l'eau D_2O, en fonction de la composition en SDS, pour des mésophases lamellaires pures sans polyoxyéthylène. La température est de 65°C.

aussi bien de mouvements de réorientation des molécules d'eau soumises à des conditions d'interaction données, que d'échanges entre différentes populations de molécules d'eau soumises à des gradients de champs externes différents (eau d'hydratation des ions, ou des têtes polaires par exemple). Enfin, la répartition tant superficielle que volumique de ces charges (comme la densité des charges à l'interface, la couche des contre-ions) varie de façon complexe. Ainsi la température agit aussi bien sur l'épaisseur de la couche des contre-ions que sur celle des molécules d'eau adsorbées ou encore sur la cinétique d'échange entre différentes populations de molécules d'eau, sans omettre la variation de surface par tête polaire entrainant une modification de la densité superficielle des charges à l'interface.

Pour toutes ces raisons, nous n'irons pas plus loin quantitativement et nous garderons en mémoire que le sens de variation de l'ordre orientationnel des molécules d'eau ($\Delta\nu$ augmente lorsqu'il y a moins d'eau dans la mésophase) est consistant avec la variation d'épaisseur des lamelles d'eau.

7 - 2 - 2 - Etude pour des mésophases contenant des macromolécules dissoutes

Les valeurs du paramètre d'ordre orientationnel des molécules d'eau dans une mésophase lamellaire SDS/PEO/D_2O ont été trouvées indépendantes de la masse moléculaire des macromolécules dissoutes. Lorsque nous remplaçons de l'eau par du polymère PEO, la valeur de $\Delta\nu$ augmente (Figure 31c). Cette augmentation est relativement importante : à SDS = 70 %, l'augmentation du paramètre d'ordre orientationnel de D_2O est de 27 % lorsque 7 % de PEO est dissous. Au paragraphe 2 - 2 de cette même partie de chapitre, nous avons montré que l'épaisseur d_w des lamelles d'eau devait diminuer -diminution devant être au maximum de 20 % sur la même variation de concentration en macromolécules dissoutes.

Le sens de variation du paramètre d'ordre orientationnel des molécules d'eau est donc cohérent avec les résultats de diffraction de rayons X. Cependant l'interprétation quantitative est plus délicate.

L'augmentation plus rapide de $\Delta\nu$ peut difficilement s'expliquer par une augmentation de $\langle 3\cos^2\theta'(t) - 1\rangle$ puisqu'on reste en phase lamellaire et que des déformations éventuelles de cette phase ne peuvent que réduire cette valeur (anisotropie plus faible de l'interface). Cette augmentation est nécessairement

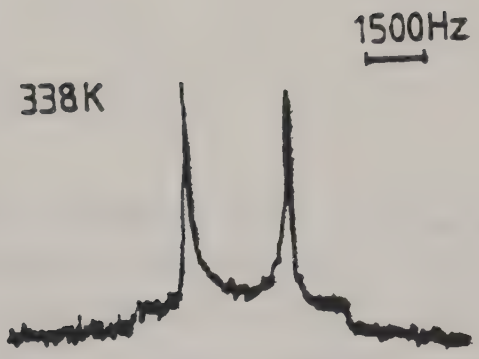


Figure 31a : Spectre RMN de molécules D_2O pour un échantillon en phase lamellaire : SDS_p 70,1 % ; PEO_{38000} 5,1 % ; D_2O 24,8 % Les molécules d'eau donnent un spectre de poudre.

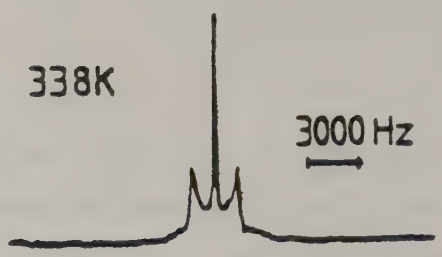


Figure 31b : Spectre RMN de molécules D_2O pour un échantillon dans la région à 3 phases du diagramme de phases de la figure 12 (lamellaire + cristal hydraté + isotrope) : la composition de la mésophase est SDS_p 70,0 % ; PEO_{38000} 14,2 % ; D_2O 15,8 %. Les molécules D_2O dans la phase lamellaire donnent un doublet et celles dans la phase isotrope, une raie centrale très fine. Les molécules D_2O dans le cristal hydraté donnent un signal RMN qui est perdu dans le temps mort du récepteur.

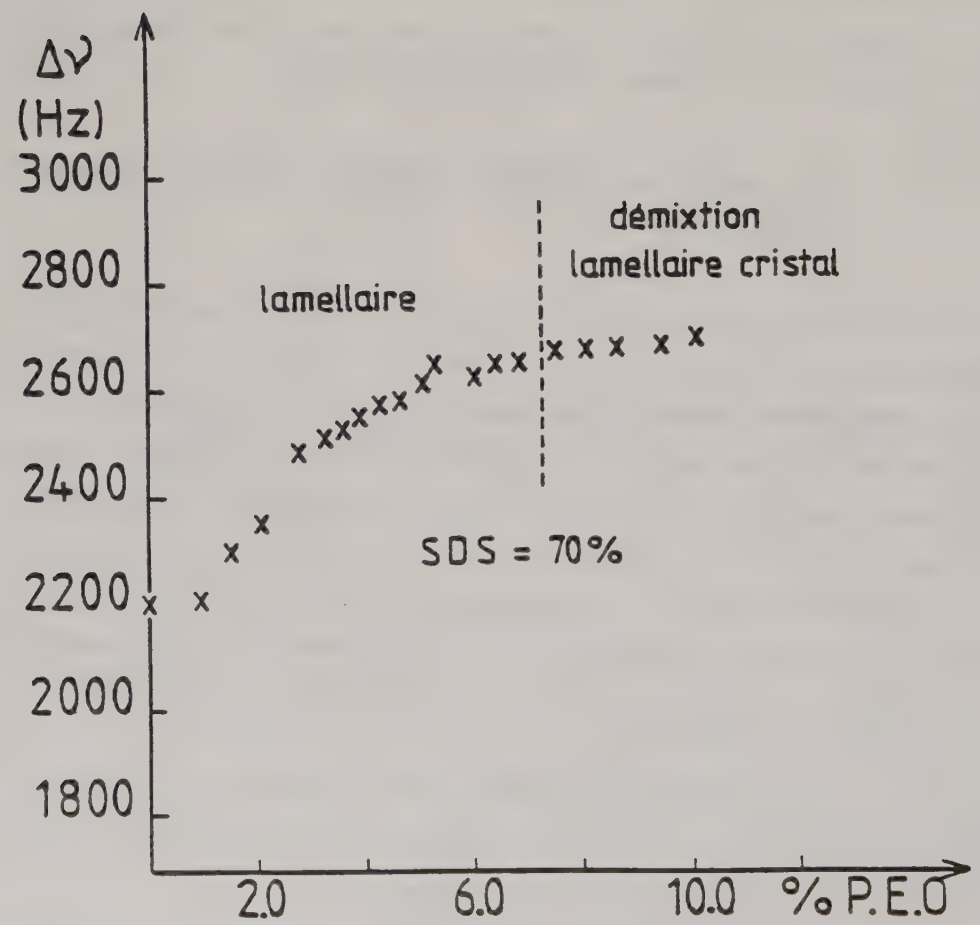


Figure 31c : Evolution de l'espacement quadrupolaire $\Delta\nu$ de l'eau D_2O en fonction de la composition en PEO (masse moléculaire 38000). La composition en SDS est maintenue constante (à la valeur de 70 %) si bien que l'évolution de $\Delta\nu$ est observée le long de la droite ABC de la figure 12.

due au terme $\frac{n_{adsorbées}}{n_{adsorbées} + n_{libres}}$. Comme d_w varie trop peu pour expliquer l'augmentation de $\Delta\nu$ par un effet purement géométrique, il faut probablement faire intervenir un effet dû à la présence des macromolécules sur les interfaces qui augmentent l'épaisseur de la couche d'eau liée.

Toutefois, le caractère spéculatif de ces interprétations les rend peu utiles, et pour espérer obtenir une information sur la forme de l'interface, il est plus utile de mesurer le paramètre d'ordre orientationnel des molécules de SDS (ce qui a été décrit au paragraphe 7 - 1).

CHAPITRE 4

DISCUSSION

1 - EXISTENCE DE MESOPHASES LAMELLAIRES

2 - FORCES DUES A LA PRESENCE DE MACROMOLECULES DANS LES LAMELLES D'EAU

2 - 1 - Répulsions : perte d'entropie de configuration lors de confinement de chaînes macromoléculaires entre deux plans rigides infinis

2 - 2 - Attractions : adsorption de chaînes macromoléculaires sur les interfaces eau/SDS

3 - DEFORMATIONS NON UNIFORMES

4 - CONFINEMENT DES MACROMOLECULES

Annexe 2 : Calcul de l'énergie de déformation d'un défaut de phase lamellaire : pore ou pincement

CONCLUSION

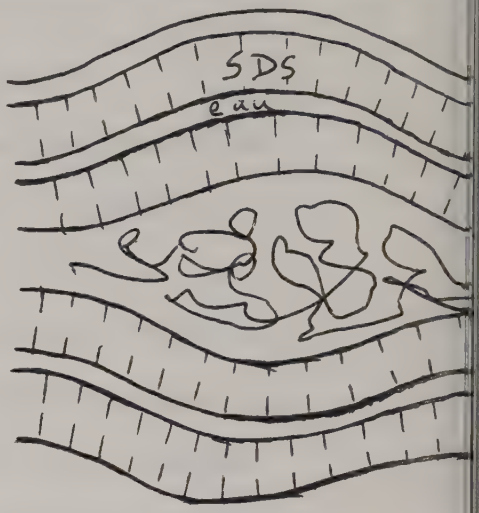
1 - EXISTENCE DE MESOPHASES LAMELLAIRES

La question initiale concernait la possibilité de dissolution des macromolécules dans une mésophase lamellaire : de telles mésophases contenant des polymères peuvent-elles exister comme phases thermodynamiques à l'équilibre ? La réponse est fournie par les expériences de diffraction de rayons X et de RMN décrites au chapitre 3 partie A. Les expériences montrent que sur un certain domaine de compositions, le système ternaire SDS/PEO/eau forme une monophase lamellaire. De plus, cette région du diagramme de phases est limitée par des frontières bien définies, et entourée par des régions de démixtion à plusieurs phases obéissant à la règle des phases.

Une preuve thermodynamique requerrait que ces frontières puissent être traversées dans les deux sens en variant de manière continue la composition d'un échantillon. Ceci n'a pas été fait dans cette étude. Cependant, nous pouvons affirmer qu'il s'agit bien d'une monophase thermodynamique, et non une démixtion entre deux phases lamellaires (une sans polymère, l'autre avec) par exemple. En effet, les spectres de diffraction (rayons X ou neutrons sur l'appareil D 16) ne donnent qu'un seul système de raies. De même les spectres de poudre de R. M. N. sur le deutérium montrent un seul paramètre d'ordre orientationnel que ce soit pour l'eau D_2O ou pour les groupes $-CD_2$ et $-CD_3$ des chaînes paraffiniques de SDS. Enfin, les lignes isoparamétriques (par exemple les lieux de périodicité constante, ou de paramètre d'ordre orientationnel de D_2O constant) sont des courbes et non des droites. Tous ces arguments excluent l'hypothèse d'une démixtion entre deux phases.

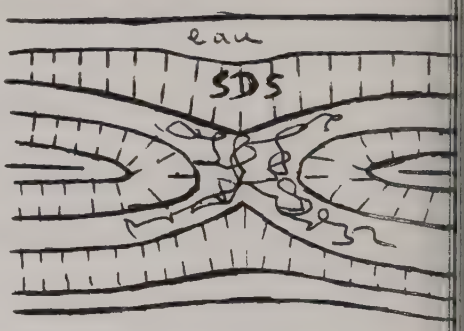
Enfin, l'information microscopique obtenue dans les expériences de diffusion montre que les macromolécules de PEO sont réellement dissoutes dans la phase, plutôt qu'agglomérées dans des défauts macroscopiques ou microscopiques

les macromolécules de PEO ne peuvent être microségrégées dans la phase lamellaire. Nous appelons microségrégation, le phénomène qui conduit à l'existence de régions où des macromolécules ne sont pas liées à des molécules de SDS, c'est-à-dire des régions où il y a plusieurs macromolécules de PEO sans SDS et des régions où il y a du SDS sans polymère PEO. Un tel phénomène pourrait se produire dans deux cas courants :



- des macromolécules ségrégent dans des poches d'eau (dessin ci-contre)

- des macromolécules se mettent dans les défauts des lamelles (dessin ci-dessous)



Déjà, au vu de la forme du diagramme de phases, nous pouvions penser que ce phénomène était fort improbable, puisque 7 % de PEO peut être dissous dans des mésophases contenant seulement 23 % d'eau et ce, quelle que soit la masse moléculaire du PEO dissous. En fait, deux argumentations permettent de rejeter l'hypothèse d'une possible microségrégation :

- En effet, considérons les échantillons contenant SDS_d et H_2O, avec ou sans polymère. Le polymère étant protoné a sa densité de longueur de diffusion égale à celle de l'eau. Si les chaînes macromoléculaires sont microségrégées (dans des poches d'eau, défauts des lamelles, ...) alors le facteur de forme des lamelles ne doit pas changer par rapport à des échantillons de même contraste sans polymère. Mais nous avons trouvé (cf tableau 8 du § 6-2-3 chapitre 3) qu'au contraire, le facteur de forme variait fortement. Ce résultat exclut donc l'hypothèse d'une microségrégation.

- De plus, en expérience de diffusion (de rayons X ou de neutrons) nous avons montré que les macromolécules produisent des déformations de la mésophase ; ces déformations suivent la périodicité des lamelles : l'anneau diffus observé dans des directions des vecteurs de diffusion parallèles aux plans moyens des lamelles disparaît lorsque la direction de l'observation devient normale aux lamelles (§ 4 chapitre 3); dans cette direction l'effet des macromolécules se traduit par une modification des intensités relatives des ordres de diffraction (§ 6 - 3 - 2, chapitre 3).

Les macromolécules de PEO sont donc dispersées à l'échelle microscopique dans les lamelles, produisant des déformations qui suivent les propriétés de symétrie des lamelles.

2 - FORCES DUES A LA PRESENCE DE MACROMOLECULES DANS LES LAMELLES D'EAU.

Nous avons montré en § 2 - 2, partie B, chapitre 3, que lorsque des macromolécules de PEO remplacent des molécules d'eau dans une mésophase lamellaire, alors l'épaisseur moyenne d_W des lamelles d'eau diminue (diminution d'épaisseur d'au plus 20 %). Ceci s'explique par l'adsorption de PEO sur les interfaces eau/SDS.

De manière générale, lorsqu'un polymère s'adsorbe sur deux plans, il se crée un équilibre entre l'énergie d'adsorption et l'entropie de configuration du polymère qui crée une force pouvant être soit attractive, soit répulsive, et dont l'amplitude dépend de la distance entre les plans et de la taille des macromolécules.

2 - 1 - Répulsions : Perte d'entropie de configuration lors de confinement de chaînes macromoléculaires entre deux plans rigides infinis

Considérons une chaîne macromoléculaire de PEO dissoute dans de l'eau, comme une chaîne idéale : son rayon de giration peut se mettre sous la forme $R_{iso} = a\, N^{1/2}$, où N est le nombre de monomères de la chaîne macromoléculaire

et a est un paramètre géométrique décrivant les contraintes conformationnelles locales de la chaîne (angles de liaisons fixés, empêchements de rotation, ...) entre monomères voisins, et non des interactions entre monomères éloignés sur la chaîne pouvant se retrouver voisins spatialement par repliement de la chaîne (on ne prend pas ici en compte l'existence du volume exclu).

Si cette chaîne macromoléculaire est astreinte à se confiner entre deux plans rigides infinis séparés par une distance D, la perte d'entropie de configuration de la chaîne, résultante est $k_B T \text{ Log } K$ où le coefficient K est donné <16 et 17> par :

$$K = \frac{8}{\pi^2} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{(2m+1)^2} \exp \{ - (2m+1)^2 \frac{\pi^2}{4} (\frac{2R_{iso}}{D})^2 \}$$

Cette perte d'entropie est d'autant plus grande que $2R_{iso}$ est grand devant D, c'est-à-dire que la chaîne macromoléculaire forme initialement une pelote de dimensions bien plus importantes que l'espace dans lequel on veut la confiner. Dans ce cas, où $2R_{iso} >> D$, la perte d'entropie de configuration peut se mettre sous la forme approchée :

$$\frac{\Delta S}{k_B T} \simeq - 0.21 - 2.47 \cdot (\frac{2R_{iso}}{D})^2$$

Le tableau 9 donne les valeurs de $\frac{\Delta S}{k_B T}$ calculées pour un confinement dans une lamelle d'eau non déformée d'épaisseur $d_W = 12$ Å

En réalité, les chaînes macromoléculaires ne sont pas idéales, et ne peuvent pas être décrites rigoureusement comme des pelotes statistiques (les conformations de chaînes ne sont pas de pures marches au hasard, puisque des brins de polymère ne peuvent occuper une place déjà prise : c'est l'effet de

Tableau 9.

M	860	1500	2160	5370	12870	38000	66000
N	17	33	43	120	291	862	1500
R_{iso} (Å)	8	12	14	26	45	90	120
$\frac{2R_{iso}}{d_w}$	1,33	2	2,33	4,33	7,5	15	20
$-\frac{\Delta S}{k_B T}$	4,6	10	13,6	46,5	139	556	988
$-\frac{\Delta S}{N k_B T}$ (par monomère)	0,25	0,30	0,30	0,39	0,48	0,645	0,66

volume exclu introduit par Flory). Ainsi le rayon de giration d'une pelote de PEO seule dans l'eau peut se mettre sous la forme

$$R_{iso} = a\, N^{3/5} .$$

Si cette chaîne macromoléculaire est astreinte à se confiner entre deux plans infinis séparés par une distance D, elle forme une galette d'épaisseur D et de rayon de giration :

$$R = \alpha\, a\, N^{3/4} \left(\frac{a}{D}\right)^{1/4} \qquad (\text{si } R_{iso} > D) \qquad <18>$$

et la perte d'entropie de configuration est

$$\Delta S = \beta\, k_B T\, N \left(\frac{a}{D}\right)^{5/3}$$

où α et β sont des coefficients numériques de l'ordre de quelques unités <18>.

Ne connaissant pas la valeur exacte de ces coefficients, l'estimation numérique de ΔS est mal aisée. Aussi, nous garderons les valeurs du tableau précédent, pour l'estimation de la perte d'énergie libre du système macromoléculaire confiné, en ayant en mémoire que les valeurs données sont des

valeurs maximales (la loi en puissance est en 5/3 pour une chaîne réelle et non quadratique).

2 - 2 - Attractions : adsorption des chaînes macromoléculaires sur les interfaces eau/SDS

Dans un milieu aqueux, contenant des micelles de SDS, des chaînes macromoléculaires de PEO s'adsorbent sur la surface des micelles de SDS <2,3>. B. Cabane a montré que l'énergie d'adsorption d'une chaîne macromoléculaire de polyoxyéthylène sur l'interface eau/SDS est de l'ordre de $\frac{1}{10}.k_BT$ par monomère — CH_2 — CH_2 — O — en phase micellaire. En phase lamellaire, nous pouvons penser que l'énergie d'adsorption doit avoir au moins cette valeur. Ainsi pour une chaîne macromoléculaire de masse moléculaire 5370 (120 monomères), nous pouvons espérer une diminution d'énergie libre par adsorption de cette chaîne sur les interfaces eau/SDS d'au moins 12 k_BT.

En ce qui concerne l'adsorption de PEO sur les interfaces eau/SDS il se crée un autre phénomène : B. Cabane et R. Duplessix ont observé que sur des micelles à faible surface par tête polaire, l'adsorption de chaînes macromoléculaires de PEO tend à augmenter la surface par tête polaire A de SDS <3>. Nous pouvons nous demander si un tel mécanisme peut avoir lieu dans les mésophases lamellaires. Si la réponse est positive, alors les épaisseurs des bicouches de SDS, d_S et des lamelles d'eau d_W sont affectées. Ces paramètres sont en effet reliés par une série d'équations :

$$d_S + d_W = d_T$$

et si nous supposons que les bicouches de SDS contiennent très peu de monomères de PEO, nous pouvons écrire :

$$\frac{d_S}{d_W} = \frac{S}{W + P}$$

$$A.d_S = v_S$$

où S, W et P désignent respectivement les concentrations de SDS, d'eau et de PEO dans la mésophase et v_S le volume par molécule de SDS.

Ainsi un accroissement de la surface par tête polaire A , à valeur constante de $\frac{S}{W + P}$ doit produire à la fois une décroissance des valeurs de d_S, d_W et d_T (ceci est consistant avec la discussion du § 2 - 2, partie B, chapitre 3, si on suppose les macromolécules confinées dans les lamelles d'eau). En réalité l'effet d'un accroissement par tête polaire, doit se ressentir essentiellement comme une courbure de l'interface eau/SDS.

En fait, pour connaître si ce mécanisme est réellement dominant, il faudrait pouvoir mesurer la variation de d_s. D'après les résultats de RMN sur le deutérium, les paramètres d'ordre orientationnel des six derniers chaînons $-CD_2$ ainsi que du méthyl $-CD_3$ des chaînes paraffiniques de SDS croissent (la croissance est cependant faible : pas plus de 10 % lorsque 7 % d'eau est remplacé par du polymère). Ceci indique néanmoins que l'épaisseur moyenne des bicouches de SDS doit augmenter légèrement.

3 - DEFORMATIONS NON UNIFORMES

Le résultat structural principal de ce travail est l'observation de déformations non uniformes dans les plans des lamelles de mésophases contenant des macromolécules dissoutes. Ces déformations se traduisent par des corrélations apériodiques dans des directions parallèles aux plans moyens des lamelles, avec une portée d'une soixantaine d'Angströms (§4, chapitre 3). Des expériences à contraste variable ont montré que les lamelles d'eau, ainsi que les bicouches de SDS dans leur ensemble étaient affectées par ces corrélations. De plus, toutes les expériences où les interfaces eau/SDS ont un fort contraste produisent une forte diffusion due à ces corrélations. L'observation de la seule couche médiane des bicouches de SDS a été tentée. Aucune diffusion due à ces corrélations n'a été vue. Cependant, conformément au § 4 - 2 du chapitre 3, ce résultat négatif n'est pas, à lui seul, suffisant pour localiser de manière définitive les corrélations. Au vu de ces seuls résultats, nous pouvons affirmer que les déformations apériodiques observées peuvent être des trous ou des bombements des interfaces.

Les observations dans une direction normale aux plans moyens des lamelles montrent que la répétition des lamelles n'est pas désorganisée (§ 6 - 3 - 1, chapitre 3). Ceci apporte un argument supplémentaire en faveur de déformations apériodiques qui laissent les couches médianes des lamelles de SDS imperturbées. En effet, ces déformations garderont la périodicité d'empilement des lamelles.

Les mesures de RMN sur les paramètres d'ordre orientationnel des groupes $-CD_2$ et $-CD_3$ des queues de chaîne paraffinique des molécules SDS permettent d'éliminer tous les modèles de déformations qui impliqueraient une forte perturbation des couches médianes des lamelles de SDS : en effet la formation de trous d'eau entraînerait une forte courbure des interfaces, ce qui est exclu par ces résultats (§ 7 - 2, chapitre 3).

La formation de pores au travers des bicouches de SDS étant exclue, les déformations apériodiques des lamelles sont des bombements ou pincements des interfaces. Les valeurs des distances de corrélation mesurées (d'une soixantaine d'Angströms) sont insensibles à la concentration de chaînes macromoléculaires dissoutes dans les mésophases (§ 4 - 4, chapitre 3) : ces déformations interagissent à travers un potentiel de type coeur dur. L'énergie de formation d'une telle perturbation (pincement d'une bicouche de SDS) est calculée dans

l'annexe 2. Elle peut être estimée à $20\ k_BT$ par défaut formé (interface bombée sur une soixantaine d'Angströms et flèche du bombement de l'ordre de 3 - 4 Å)

Un dessin pour un modèle possible décrivant ces déformations est montré à la figure 32 . Dans ce cas, la déforamtion est un pincement localisé de la bicouche de SDS, couplé au passage d'un brin de chaîne macromoléculaire de PEO au travers la bicouche. Ceci apporte une perturbation minimale aux couches médianes de la lamelle de SDS, tout en relâchant le confinement de la macromolécule.

4 - CONFINEMENT DES MACROMOLECULES

Pour des macromolécules, les lamelles de la mésophase constituent un potentiel périodique, dont les puits sont les lamelles d'eau, et dont les barrières sont les bicouches de SDS. Deux paramètres caractérisent ce potentiel : sa périodicité d_T et la largeur des puits d_w (épaisseur des lamelles d'eau). Au § 5, partie B, chapitre 3, nous avons vu que le comportement des macromolécules dans ce potentiel dépend de leur masse moléculaire et donc de leur taille. Conformément à cette observation, deux paramètres sans dimension peuvent être formés, qui comparent les dimensions des macromolécules avec celles du potentiel : en appelant R_{iso} le rayon de giration des macromolécules "libres" dissoutes dans l'eau, nous obtenons comme paramètres $\frac{2R_{iso}}{d_w}$ et $\frac{2R_{iso}}{d_T}$.

Ainsi, selon les valeurs de ces paramètres, trois types de situation peuvent être trouvés :

(i) - La situation $\frac{2R_{iso}}{d_w} \ll 1$ est obtenue pour les oligomères de PEO (c'est-à-dire de masse moléculaire $\lesssim 600$). De tels oligomères sont assez petits pour pouvoir se placer dans des lamelles d'eau uniques, sans perdre trop d'énergie due à une perte d'entropie de configuration. Ils ne produisent donc pas de déformation des lamelles, et restent confinés dans les lamelles d'eau.

(ii) - Pour de plus grosses macromolécules, la situation $\frac{2R_{iso}}{d_w} > 1$ mais $\frac{2R_{iso}}{d_T} \lesssim 1$ peut être obtenue. De telles macromolécules (M = 1500 ; 2000) sont trop grosses pour se placer dans des lamelles d'eau non déformées : la perte d'entropie de configuration qui résulterait de ce confinement en galettes est trop importante (de l'ordre de

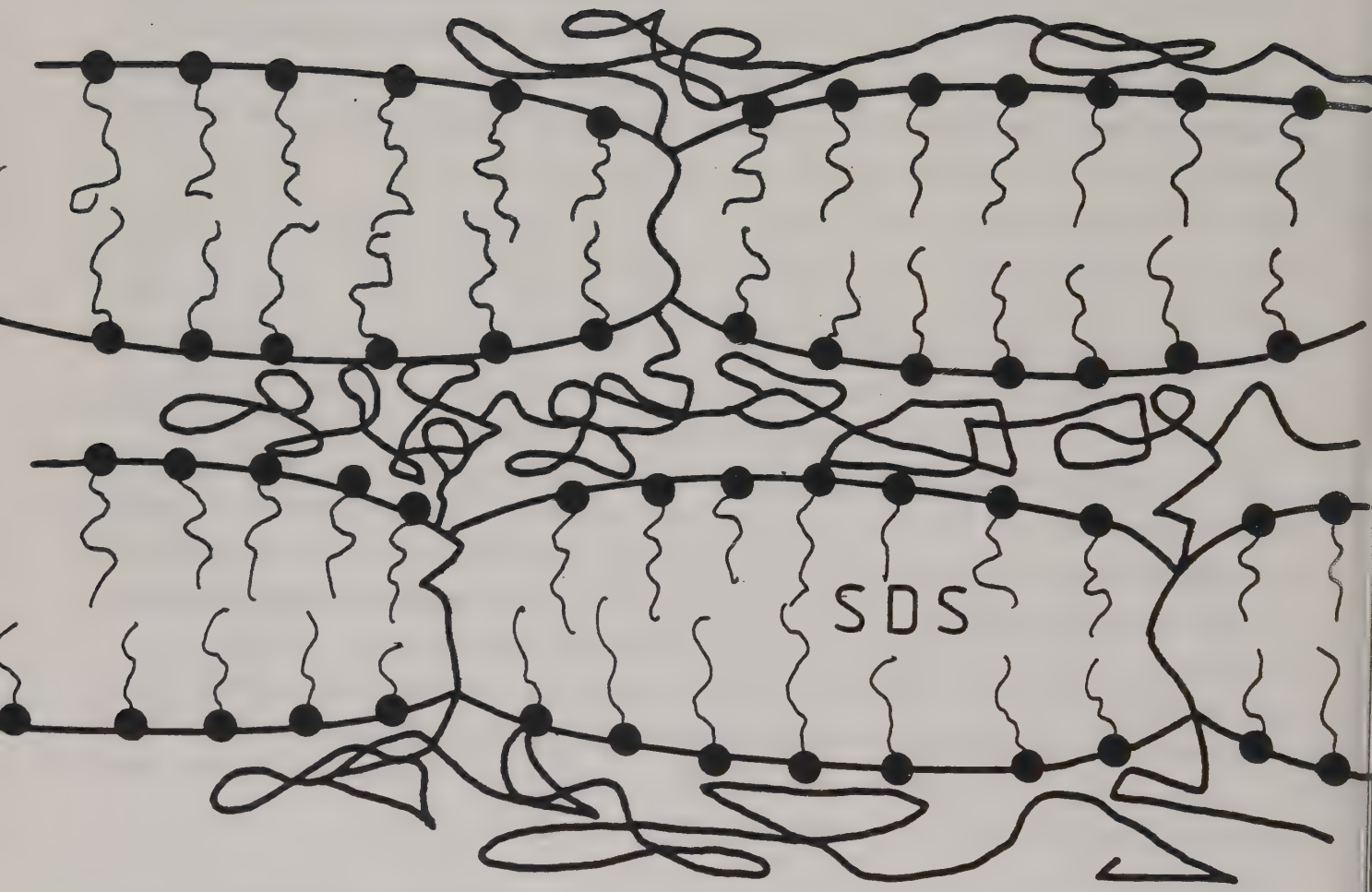


Figure 32 : Un modèle pour la déformation d'une bicouche de SDS qui permet le passage d'un brin de PEO d'une lamelle d'eau à la suivante.

20 k_BT pour une macromolécule de masse moléculaire 2500 confinée entre deux plans infinis rigides. Du fait de l'absorption de PEO sur les interfaces eau/SDS, le confinement demande une énergie de l'ordre de 15 k_BT. Ces macromolécules produisent donc une déformation des lamelles, qui laissent passer certains de leurs au travers des bicouches de SDS, relâchant le confinement des macromolécules.

La déformation des lamelles avec des pincements localisés de 3 à 4 Å de flèche demande une énergie d'une vingtaine de k_BT.
Au paragraphe 1 - 2 - 2 du chapitre 1, nous avons estimé l'énergie qu'il faut fournir pour qu'un brin de PEO traverse une bicouche de SDS. Cette énergie de transfert est de l'ordre de k_BT pour un monomère $-CH_2-CH_2-O-$. La probabilité qu'un brin de PEO traverse une bicouche de SDS est :

exp - (énergie de passage/k_BT) = exp - (nombre de monomères dans bicouche de SDS)

Ainsi, pour une lamelle de SDS rigide (non déformée), d'épaisseur d_s = 22 Å, un brin qui traverserait la bicouche de SDS serait constitué par 6 monomères ($-CH_2-CH_2-O-$) et la probabilité de cet événement serait $e^{-6} \cong 1/400$. Ainsi seules les macromolécules de forte masse moléculaire (M > 6 x 400 x 44g = 105.600 grammes) pourraient espérer traverser une lamelle de SDS rigide. Par contre, si nous considérons la lamelle de SDS comme déformable, et pincée en certains endroits (flèche : h = 4 Å environ), il n'y a plus que $d_s - 2h$ = 14 Å à traverser, ce qui est possible pour un brin de PEO constitué par 3 ou 4 monomères. La fréquence de passage est de l'ordre de $\frac{1}{20}$. Ainsi les polymères de masse moléculaire supérieure à 2640 pourront traverser.

Néanmoins, du fait que la taille d'une telle macromolécule est trop petite comparée à la périodicité d_T, la plupart des monomères des macromolécules restent localisés dans une seule lamelle d'eau. Ainsi le centre de gravité de chaque macromolécule est encore localisé dans un puits de potentiel. Si la concentration en macromolécules n'est pas très faible, on obtient une répétition périodique des macromolécules suivant le potentiel ; dans ce cas les chaînes macromoléculaires ne produisent pas de diffusion suivant la loi de Guinier à petits angles.

(iii) - Enfin pour des macromolécules encore plus grosses (de masse moléculaire 5000 et au dessus) les macromolécules ont des dimensions supérieures à la périodicité des lamelles : $\frac{2R_{iso}}{d_T} > 1$. Dans cette situation, les macromolécules produisent une déformation des lamelles qui leur permettent de traverser les bicouches de SDS. Puisque la taille de chaque macromolécule est plus grande que d_T, la position de leur centre de gravité est indifférente à la périodicité du potentiel. Ainsi, une macromolécule (M = 5000) peut très bien distribuer la moitié de ces segments dans une lamelle d'eau et l'autre moitié dans la lamelle d'eau suivante ; son centre de gravité sera toujours localisé dans le milieu d'une bicouche de SDS. Ainsi les centres de gravité des macromolécules ne sont plus localisés dans les puits du potentiel. Les positions des différentes macromolécules ne sont plus corrélées entre elles ; à faible concentration, le comportement est celui de particules indépendantes dont les dimensions sont déterminées suivant la loi de Guinier à petits angles

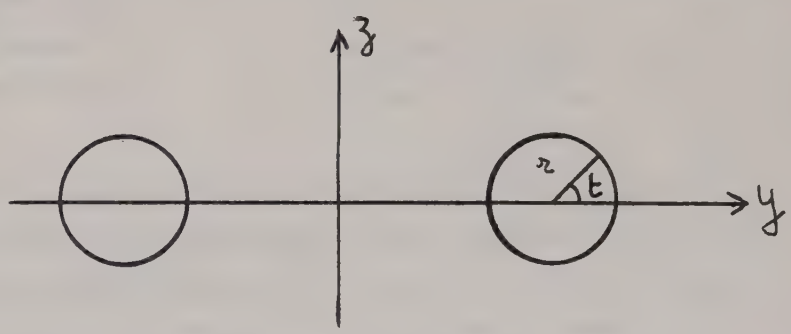
ANNEXE 2 : CALCUL DE L'ENERGIE DE DEFORMATION D'UN DEFAUT DE PHASE LAMELLAIRE : PORE OU PINCEMENT

Le calcul que nous développons dans cette annexe, permet d'estimer l'énergie de déformation d'un défaut de phase lamellaire : pore ou pincement. Cependant ce calcul fait appel à des théories élastiques de déformation qui ne sont valablesque sur des dimensions caractéristiques bien plus importantes que les distances entre molécules. Nous sommes ici dans un cas intermédiaire, puisque les distances mises en jeu ne sont que d'une soixantaine d'Angströms. Il est donc possible que les ordres de grandeur des énergies obtenues par ce calcul soient incorrects. Cependant, nous avons tenu à présenter ce calcul dans le cas du modèle de déformation envisagé, car il donne une idée de la forme de la variation des énergies en fonction de l'amplitude des déformations.

Considérons dans un plan vertical yOz un cercle de rayon r, situé à une distance R de l'axe Oz. Par rotation autour de l'axe Oz, ce cercle engendre une surface de révolution qui est un tore.

Les équations paramétriques de la surface torique sont :

$$x = (R + r\cos t)\cos\theta$$
$$y = (R + r\sin t)\sin\theta$$
$$z = r\sin t$$



La courbure moyenne $\frac{1}{2}(c_1 + c_2)$ et la courbure gaussienne c_1c_2 sont :

$$\frac{1}{2}(c_1 + c_2) = \frac{R + 2r\cos t}{2r\,(R + r\cos t)} \quad ; \quad c_1c_2 = \frac{\cos t}{r\,(R + r\cos t)}$$

L'énergie élastique de courbure par unité d'aire de couche est

$$\frac{1}{2}K\,(c_1 + c_2 - c_0)^2 + \overline{K}\,c_1c_2 \qquad <19>$$

où c_0 est la courbure spontanée. Ici $c_0 = 0$ car mésophase lamellaire et K, $\overline{K}$ sont les modules élastiques (dont la dimension est celle d'une énergie).

L'élément d'aire d'une surface torique étant $(R + r\cos t)\,r\,dt\,d\theta$

l'énergie élastique de courbure est :

$$dE = \left| (2K + \bar{K})\cos t + \frac{K}{2}\frac{(R/r)^2}{R/r + \cos t} \right| dt \cdot d\theta$$

La primitive de $\frac{a^2}{a + \cos t}$ $(a = \frac{R}{r} > 0)$ s'obtient en changeant t en $t' = \operatorname{tg}\frac{t}{2}$. Ainsi,

si $a > 1$ $\quad \int \frac{a^2\,dt}{a + \cos t} = \frac{2a^2}{\sqrt{a^2-1}} \operatorname{Arc\,tg}\left(\sqrt{\frac{a-1}{a+1}}\operatorname{tg}\frac{t}{2}\right)$

si $a = 1$ $\quad \int \frac{dt}{1 + \cos t} = \operatorname{tg}\frac{t}{2}$

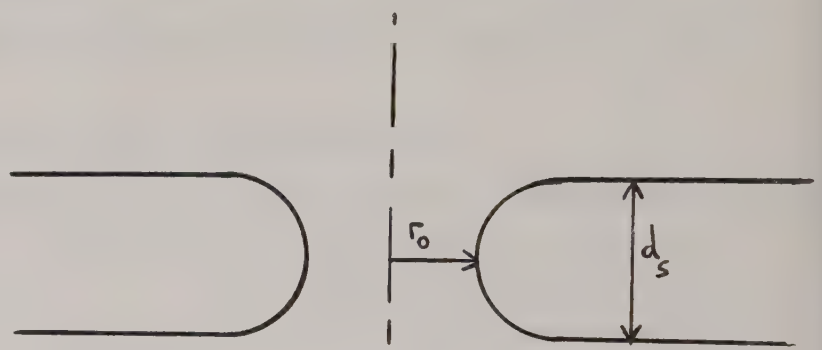
si $a < 1$ $\quad \int \frac{a^2\,dt}{a + \cos t} = \frac{a^2}{\sqrt{1-a^2}} \operatorname{Log}\left| \frac{\sqrt{\frac{1+a}{1-a}} + \operatorname{tg}\frac{t}{2}}{\sqrt{\frac{1+a}{1-a}} - \operatorname{tg}\frac{t}{2}} \right|$

Nous obtenons les résultats suivants :

α) énergie de formation dans une bicouche de SDS d'épaisseur d_s d'un pore de rayon d'ouverture r_0 :

ici $r = \frac{d_s}{2}$

$R = r_0 + \frac{d_s}{2}$

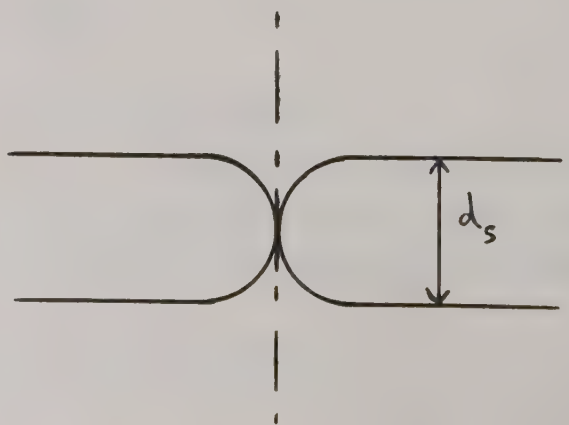


L'angle θ varie de 0 à 2π et t varie de $\frac{\pi}{2}$ à $\frac{3\pi}{2}$:

$$E = -4\pi\left\{(2K + \bar{K}) + \frac{K\,(1 + 2r_0/d_s)}{\sqrt{1 - \frac{1}{(1 + 2r_0/d_s)^2}}} \operatorname{Arc\,tg}\sqrt{\frac{r_0}{r_0 + d_s}}\right\}$$

β) énergie de formation dans une bicouche de SDS d'épaisseur d_s d'un pore dégénéré (rayon d'ouverture $r_0 = 0$)

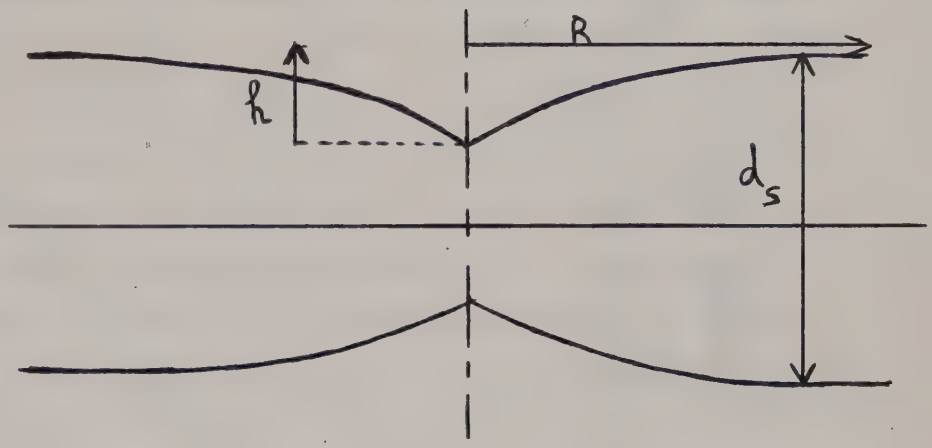
ici $r = R = \frac{d_s}{2}$



L'angle θ varie de 0 à 2π et t varie de $\frac{\pi}{2}$ à $\frac{3\pi}{2}$:

$$E = -4\pi\left(\frac{5}{2}K + \bar{K}\right)$$

γ) énergie de formation d'un défaut de pincement (flèche h, rayon d'ouverture R dans une bicouche de SDS)



ici $r = \dfrac{R^2 + h^2}{2h}$

L'angle θ varie de 0 à 2π et t varie de $\frac{\pi}{2}$ à t_{max} avec

$$\sin(\pi - t_{max}) = \frac{r - h}{r} = \frac{R^2 - h^2}{R^2 + h^2}$$

$$E = -4\pi\left\{ (2K + \overline{K}) \cdot \frac{2h^2}{R^2+h^2} + K\,\frac{2R^2h^2}{R^4-h^4}\left(\mathrm{Log}\left| \frac{\sqrt{\frac{(R^2+h^2)^2 + 4R^2h^2}{(R^2 - h^2)^2}} + 1}{\sqrt{\frac{(R^2+h^2)^2 + 4R^2h^2}{(R^2 - h^2)}} - 1} \right| \right.\right.$$

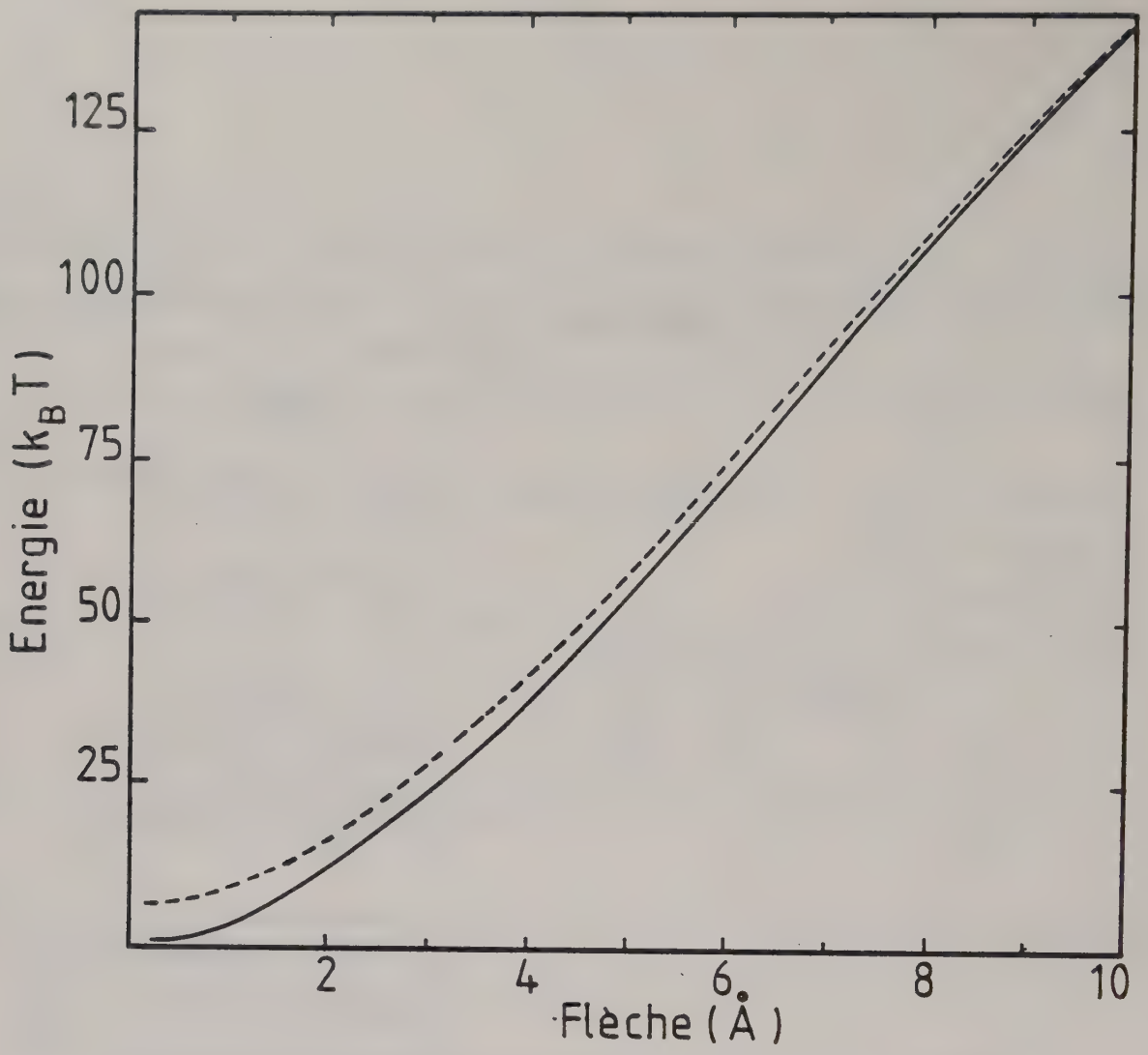
$$\left.\left. - \mathrm{Log}\left| \frac{\sqrt{\frac{(R^2+h^2)^2 + 4R^2h^2}{(R^2 - h^2)^2}} + \mathrm{tg}\,\frac{t_{max}}{2}}{\sqrt{\frac{(R^2+h^2)^2 + 4R^2h^2}{(R^2 - h^2)^2}} - \mathrm{tg}\,\frac{t_{max}}{2}} \right| \right) \right\}$$

Les distances de corrélation correspondant aux déformations apériodiques mesurées sont d'une soixantaine d'Angströms. Ainsi typiquement $R \cong 30$ Å.
Pour une flèche $h = 4$ Å, nous trouvons :
$F = -(1{,}35\,K + 0{,}44\,\overline{K})$

W. Helfrich a estimé la valeur de K pour des mésophases lyotropes à partir des valeurs connues des mésophases thermotropes. La valeur de K a été trouvée de l'ordre de 5.10^{-13} erg. Des mesures sur des vésicules tubulaires unilamellaires de lécithine <20> donnent des valeurs de la constante K un peu plus élevées :

$K = 2{,}3 \times 10^{-12}$ erg. Une estimation de $\overline{K}$ donne : $\overline{K} \cong 1 \times 10^{-12}$ erg.

Le calcul développé ci-dessus donne, à défaut d'un ordre de grandeur de la valeur de l'énergie mise en jeu, une idée de la forme de la variation des énergies en fonction de l'amplitude des déformations (Figure 33a où nous avons pris $K = 10^{-12}$ erg et $\overline{K} = 0{,}5 \times 10^{-12}$ erg : courbe en trait plein). Un effet de cette déformation est de permettre un passage plus facile d'un brin de la chaîne macromoléculaire à travers la bicouche de SDS, en réduisant l'épaisseur traversée. A ce titre, il est instructif de comparer les énergies mises en jeu,



Figure

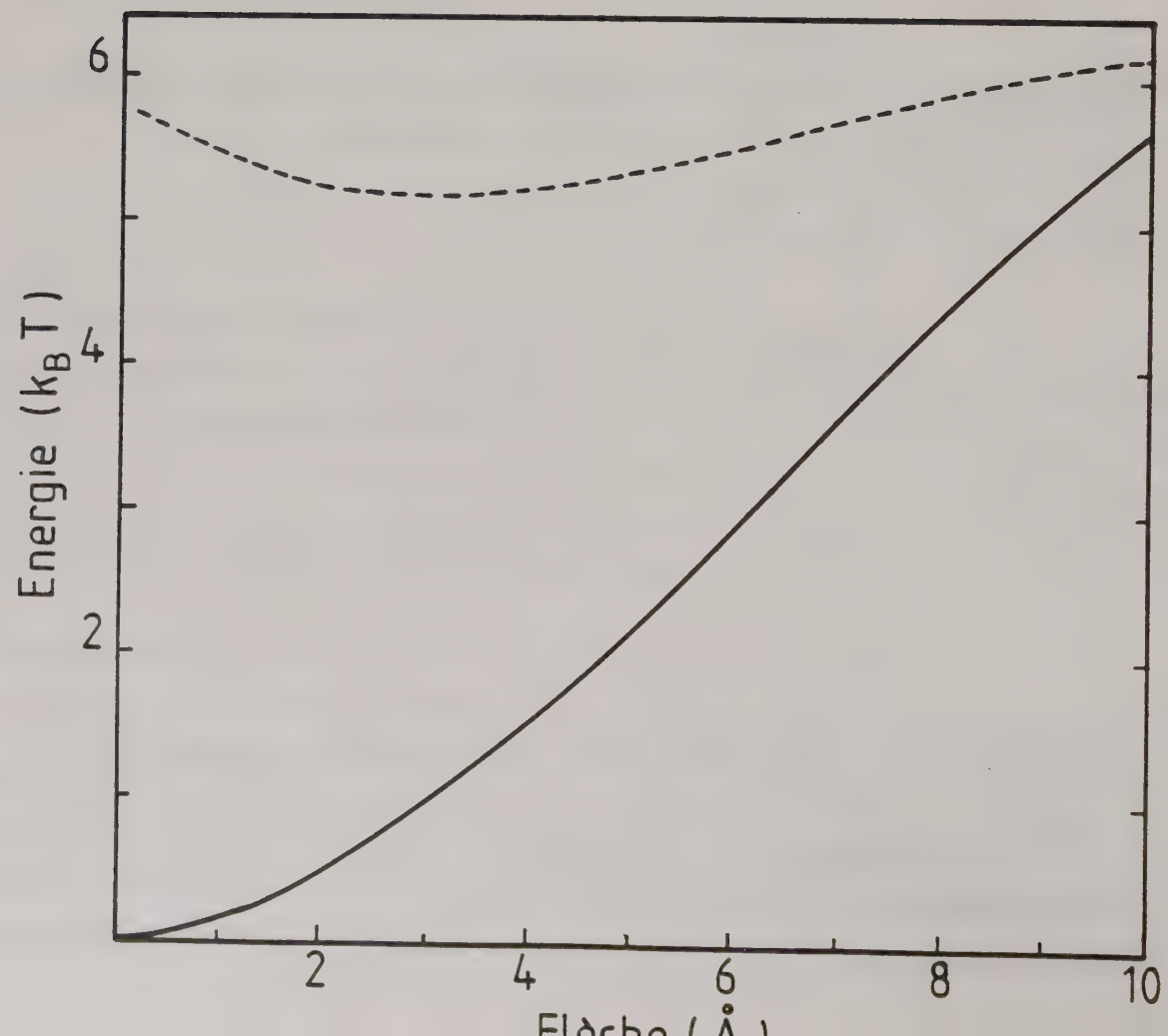


Figure 3

afin de voir s'il existe une amplitude optimale pour la déformation qui minimise la somme énergie de courbure de la lamelle + énergie de passage de PEO à travers l'hydrocarbone. Les ordres de grandeurs relatifs de ces deux énergies sont mal connus ; à titre d'exemple, nous avons représenté sur les figures les résultats obtenus pour deux valeurs différentes du rapport de ces deux énergies. Dans la figure 33A, les constantes élastiques valent $K = 10^{-12}$ erg et $\bar{K} = 0,5 \times 10^{-12}$ erg tandis que l'énergie de passage d'un monomère (—CH_2—CH_2—O—) est estimée à k_BT (cf §2 - 2, chap. 4). La courbe en trait plein représente l'énergie de courbure seule, et la courbe en pointillés la somme énergie de courbure + énergie de passage. Dans ce cas on n'observe pas de minimum, donc le passage de PEO à travers une lamelle non déformée coûte toujours moins cher que son passage à travers une lamelle déformée. La figure 33b représente le cas où les constantes élastiques sont 25 fois plus faibles, l'énergie de passage gardant la même valeur. Dans ce cas l'énergie totale est minimale pour une flèche de 3 Å. Dans la mesure où cette déformation est couplée au passage d'un brin de PEO, elle est stable vis à vis de déformations d'amplitude plus grande ou plus faible. Remarquons que ce résultat, qui semble refléter les observations structurales, requiert des valeurs très faibles pour les constantes élastiques.

CONCLUSION

Il est possible de dissoudre des macromolécules linéaires à chaînes flexibles dans une mésophase lamellaire de type savon/eau. La situation intéressante est celle où les macromolécules solubles dans l'eau ont des dimensions bien supérieures à l'épaisseur des lamelles d'eau, dans lesquelles on veut les confiner. Ainsi, le confinement de macromolécules dans des lamelles d'eau entrainerait soit une déformation des macromolécules en galettes -objets à presque deux dimensions, soit un gonflement uniforme de la mésophase. La déformation des macromolécules est entravée par une perte de leur entropie de configurations. De même un gonflement uniforme de la mésophase est empêché par des attractions inter-couches (de type Van der Waals) et par l'élasticité des couches. Pour le système ternaire SDS/PEO/eau nous avons trouvé que la structure où les lamelles restent planes n'est pas la plus favorable : dès que la masse moléculaire des chaînes macromoléculaires de PEO est assez grande, les lamelles se déforment et relâchent le confinement des macromolécules. La déformation envisagée permet le passage d'un brin de la chaîne macromoléculaire de PEO à travaer une bicouche de SDS avec un coût en énergie libre bien inférieur à ceux que l'on calculerait pour les autres processus envisagés : gonflement uniforme des lamelles ou bien écrasement des macromolécules dans une lamelle d'eau. L'analyse structurale permet de mettre en évidence que les déformations des lamelles sont apériodiques et qu'elles ne désorganisent pas la répétition des bicouches. De plus dans des directions parallèles aux plans moyens des lamelles, les déformations ont une portée d'une soixantaine d'Angströms et interagissent à travers un potentiel qui ne dépend pas de la concentration en macromolécules.

Certains points restent encore en suspens à ce stade. Tout d'abord le résultat sur l'observation éventuelle de déformations au niveau des couches médianes des lamelles de SDS, est incertain. Nous ne savons donc pas si la déformation apériodique observée au niveau des interfaces eau/SDS existe encore au milieu des bicouches de SDS. Le calcul du facteur de forme pourrait également affiner le modèle pour les déformations. En second lieu, il n'est pas clair s'il y a bien continuité entre des mésophases pures de SDS/eau et des

mésophases déformées SDS/PEO/eau. En particulier, il serait intéressant de déterminer la structure de mésophases contenant très peu de chaînes macromoléculaires. Enfin, il serait également intéressant de déterminer l'effet de PEO sur les structures de mésophases de géométries différentes : réseau hexagonal de cylindres de SDS, réseau rectangulaire, ... et la possibilité de créer de nouvelles phases par la présence de PEO. Ces prolongements permettraient d'affiner notre compréhension des structures observées dans le système SDS/PEO/eau.

Il reste qu'un des objectifs initiaux, celui du confinement de macromolécules dans les lamelles d'eau d'une mésophase, ne sera peut-être jamais atteint avec le système SDS/PEO/eau. Pour augmenter les chances du confinement, il serait possible d'envisager la dissolution de chaînes macromoléculaires dans des mésophases lamellaires autres que celles formées par le système SDS/eau. Dans cette optique, il serait intéressant de choisir un système donnant des lamelles de savon plus épaisses et plus rigides (par exemple une phase "gel" d'un stéarate, chaîne paraffinique à 18 carbones) de manière à empêcher un percement de celles-ci par les chaînes macromoléculaires. Un système comme le phosphatidylinositol, donnant des lamelles d'eau d'épaisseur variable serait également intéressant. On pourrait ainsi espérer confiner les chaînes macromoléculaires en les déformant pour en faire des galettes. Mais tout le travail de détermination de l'existence de telles phases lamellaires avec des chaînes macromoléculaires dissoutes serait à refaire.

BIBLIOGRAPHIE

< 1> A. DUBAULT, Thèse d'Etat, Paris VI (1981)

< 2> B. CABANE, J. Phys. Chem. 81, 1639 (1977)

< 3> B. CABANE, R. DUPLESSIX, J. Physique (Paris) 43, 1529 (1982)

< 4> V. LUZZATI, H. MUSTACCHI, A. SKOULIOS, F. HUSSON, Acta Cryst. 13, 660 (1960)

< 5> J.L. KURZ, Journal of Physical Chemistry 66, 2239-2246 (1962)

< 6> M. MURAMATSU et M. INOUE Journ. of Coll. and Interface Science 55, 1 (76) 80-84

< 7> P.G. de GENNES, Cours Collège de France (1981-1982)

< 8> V.H. LANGE et K.H. BECK, Kolloid - Z. U. Z. Polymere 251, 424-431 (1973)

< 9> A. GUINIER, "X.Ray Crystallographic Technology", Hilger and Watts LTD London (1952)

<10> A. TARDIEU, Thèse d'Etat, Orsay-Paris XI (1972)

<11> A. ABRAGAM, "Les principes du Magnétisme Nucléaire", Presses Universitaires de France (1961)

<12> J. CHARVOLIN et P. RIGNY, Journal de Physique 30 (1969) C.4 76-82

<13> T.C. FARRAR and E.D. BECKER, "Pulse and Fourier Transform NMR", Academic Press - New York (1971)

<14> B. MELY, Thèse, Orsay-ParisXI (1977)

<15> P.G. de GENNES, Phys. Letters (1974), 47A, 123

<16> E.F. CASSASSA, Polymer Letters, Vol. 5, 773-778 (1967)

<17> DEREK CHAN, BRIAN DAVIES et PETER RICHMOND, J. of Chemical Society (1975), 1584-1602

<18> M. DAOUD et P.G. de GENNES, Journal de Physique 38, (1977), 85-93

<19> W. HELFRICH, Les Houches, Session XXXV (1980), Physics of Defects

<20> R.M. SERVUSS, W. HARBICH and W. HELFRICH, Biochim. Biophys. Acta 436 (1976) 900
R.M. SERVUSS et E. BOROSKE, Chem. Phys. Lipids 27 (1980) 57

Résumé

La mésophase lamellaire du système lyotrope SDS/eau est utilisée comme solvant anisotrope pour des chaînes macromoléculaires linéaires hydrosolubles (polyoxyéthylène : PEO). La perte d'entropie de configuration liée au confinement du PEO est compensée par le gain d'énergie libre à l'adsorption des interfaces eau/hydrocarbone. Les techniques de diffraction de rayons X et de R.M.N. permettent de déterminer l'extension de la phase lamellaire contenant des macromolécules, tandis que la diffusion de neutrons sur des échantillons orientés donne une image de l'espace réciproque : une série de taches alignées sur un axe (ordres de diffraction des lamelles), un anneau diffus de révolution autour de cet axe (déformations apériodiques dans des plans parallèles aux lamelles) et une diffusion centrale suivant cet axe (produite par un désordre de positions des macromolécules). Des expériences de variation de contraste en diffusion de neutrons indiquent que les macromolécules utilisent les déformations imposées aux bicouches de savon pour passer d'une lamelle d'eau à une autre. La mesure de l'ordre orientationnel des molécules de SDS par RMN exclut une topologie de retournement des interfaces : des pincements apériodiques des bicouches de SDS permettent à des segments de PEO de traverser l'hydrocarbone, d'épaisseur ainsi réduite.

Mots clés

Sodium dodécylsulfate (SDS) ; phase lamellaire
espace réciproque
variation de contraste en diffusion de neutrons
ordre orientationnel en Résonance Magnétique Nucléaire (R.M.N.)